

# 修士学位論文

## 選択的レーザー溶融法を用いて 作製した固溶強化型Ni基超合金 IN625のクリープ特性と組織

指導教員

笥 幸次 教授

平成31年1月10日提出

首都大学東京大学院

理工学研究科 機械工学専攻

学修番号

17883302

氏 名

磯部 諒也



## 学位論文要旨（修士（工学））

論文著者名 磯部 諒也

論文題名：選択的レーザ溶融法を用いて作製した固溶強化型 Ni 基超合金  
IN625 のクリープ特性と組織

Inconel 625 (IN625) は, Ni-Cr 母相中に Mo および Nb を含む耐熱性元素を添加した, 固溶強化型の Ni 基超合金である. IN625 が有する優れた溶接性, ならびに高温強度と耐食性は, 航空宇宙, 海洋, 原子力, 化学, 石油化学など様々な分野において活用されている. しかし, IN625 を用いた部品の精巧な形状加工は, この材料が, 高い硬度および良好な高温強度, 鋼の 1/4 程度の低い熱拡散率を特徴としているため, 従来の除去加工では非常に困難である. 加えて Ni 基超合金は高価であるため, 加工時の歩留まりは大きい方が望ましい.

そこで現在, 付加製造技術の 1 つである「積層造形法」が注目されている. この方法は CAD で作製した部品形状をそのまま造形することでき, 除去加工なしに中空形状や複雑形状を製造することが可能である. そのため, トポロジー最適化による部品の軽量化, 金型を用いない試作による製品化までのリードタイムの削減, 切削不要による歩留まりの向上やコストの低減など, 従来の加工法に関する障害や問題を克服することが見込まれている. Ni 基超合金の部品造形に用いられる技術の中でも, 粉末床溶融結合法の 1 つであり熱源にレーザビームを使用する選択的レーザ溶融法 (Selective Laser Melting: SLM) が, 良好な表面粗さと造形可能な合金の種類の多さのため特に注目されている.

SLM は, 均一な厚さに敷いた金属粉末を, レーザビームによって局所的に溶融, 凝固させることで, 任意の形状の部品を製造する方法である. このとき金属粉末は, 従来の製造方法とは異なり, 大きな温度勾配を伴う急速な溶融と凝固, また位置に依存する局所的な再溶融といった独自の熱履歴を経ることから, 非常に微細な樹枝状組織を有する微視組織や, 積層方向に対して[001]方位を向けた柱状粒を形成することが知られている. また従来の鑄造材や溶解鍛造材と比較して, より高いレベルの引張強度と, より低いレベルの延性をもたらす. 一方で, 急速凝固中に形成される樹枝状組織は, Mo や Nb が偏析するため, 使用中の特性に影響を及ぼす  $\gamma''$  相,  $\delta$  相, Laves 相, および炭化物などの様々な金属間相の析出の可能性を高めることが示唆されている. また, 局所的な入熱により導入される高い熱残留応力や, 方向性を持った冷却に起因する組織の異方性は, 高温用途においては望ましくない. そのため, 望ましい相析出の促進, 残留応力

の低減、元素の偏析の除去などを見込んだ、異なる条件に適した微視組織および機械的特性を得るための「後熱処理」を行う必要がある。

過去の研究においては、プロセスパラメータの最適化による部品の微視組織変化や緻密さ向上に関する調査が多くを占めており、SLM 部品に異なる熱処理を施した場合の強度変化および組織変化にはほとんど注意が払われていない。そのため現在、IN625 の SLM の研究では、熱処理による強度・組織変化についての包括的な知見が必要とされている。そこで本研究では、SLM を用いて製造した IN625 に関して、熱処理が強度と組織に与える影響を明らかにすることを目的とした。熱処理は、従来の IN625 で用いられてきた溶体化熱処理だけでなく、残留応力を取り除くための応力除去熱処理や、IN718 にて用いる時効熱処理も施した。

本稿は 5 章構成である。第 1 章は緒言とし、IN625 および SLM 積層造形法の利点と問題点を取り上げた上で、本研究の目的を示した。その後、供試材として用いた IN625 合金の化学組成や主な相析出と熱処理、加えて積層造形の基本事項などを記した。第 2 章では実験方法として、供試材の造形方法とパラメータ、強度試験および組織観察に供する試料の作製方法、および各実験に用いた条件や装置について記した。第 3 章では、各種実験の結果を記した。種々の熱処理を施した試料における高温引張試験とクリープ試験に加えて、クリープ試験前と試験後の組織観察を行った。クリープ試験結果は、熱処理の有無やその条件によって差異が見られ、垂直材内では DA 材と SR870 材においてクリープ特性の向上が確認された。一方、SR970 材と STA 材では特性低下が見られ、また水平材においては著しいクリープ寿命の低下が見られた。組織観察の結果、As-built 材は各溶解池、およびその内部でデンドライトの成長方向が変化する特徴的な組織を形成しており、かつ積層方向に対して[001]方位を向けた柱状粒と[101]方位を向けた柱状粒の混粒組織を有していることが分かった。また熱処理によって組織に大きな変化が生じており、DA 材における新たな Laves 相の析出や、SR870 材のデンドライト間および粒界における多量の  $\delta$  相の析出が見られた。一方 SR970 材ではデンドライト組織は消失しており、また STA 材では再結晶化と粒界における  $\delta$  相の形成が確認された。クリープ後は、試料によらず粒界にて脆性的な破壊が見られたが、DA 材と SR870 材の破面は、粒界析出物の量および大きさに比例した延性的な様相を示した。第 4 章では、以上の結果に基づき考察を行った。エピタキシャル成長の観点から考えた As-built 材の特徴的な組織の形成および破壊に関する考察、SLM 材の SR 熱処理における  $\delta$  相の形成と従来材との相違点に関する考察、クリープ特性に影響した粒界延性破壊機構と析出物の関係に関する考察の 3 点を示した。第 5 章は結言とし、本研究で得られた知見をまとめた。さらに本稿を作成するにあたって用いた参考文献、および謝辞を記した。



# 目次

1. 緒言 .....	1
1.1 研究背景と目的 .....	1
1.2 Inconel 625 .....	3
1.2.1 概要 .....	3
1.2.2 析出相 .....	5
1.2.2 (a) $\gamma''$ 相 .....	5
1.2.2 (b) $\delta$ 相 .....	6
1.2.2 (c) Laves 相 .....	8
1.2.2 (d) 炭化物, 窒化物 .....	9
1.3 積層造形技術 .....	10
1.3.1 概要 .....	10
1.3.2 残留応力 .....	12
1.3.3 走査方法 .....	13
1.4 金属の凝固 .....	14
2. 実験方法 .....	17
2.1 供試材 .....	17
2.2 試料作製 .....	18
2.2.1 切出し・埋込み .....	18
2.2.2 熱処理 .....	19
2.2.3 試料研磨 .....	19
2.3 強度試験 .....	20
2.3.1 高温引張試験 (650°C) .....	20
2.3.2 クリープ試験 (650°C, 400 MPa) .....	20
2.4 組織観察 .....	21
2.4.1 観察機材 .....	21
2.4.2 電子線後方散乱回折法による観察 .....	21
2.5 本研究で定義した略語 .....	22
3. 実験結果 .....	23
3.1 強度試験 .....	23
3.1.1 高温引張試験 (650°C) .....	23
3.1.2 クリープ試験 (650°C, 400 MPa) .....	24
3.2 組織観察 .....	27
3.2.1 クリープ試験前 .....	27
3.2.1 (a) As-built 材 .....	27

3.2.1 (b) SHT 材, STA 材 .....	30
3.2.1 (c) DA 材 .....	32
3.2.1 (d) SR 材 (870, 950, 970, 980, 1000, 1050) .....	34
3.2.2 クリープ試験後.....	38
3.2.2 (a) As-built 材 (垂直, 水平) .....	38
3.2.2 (b) STA 材 .....	41
3.2.2 (c) DA 材 .....	41
3.2.2 (d) SR 材 (870, 970) .....	44
4. 考察 .....	47
4.1 SLM 材における微視組織形成とクリープ破壊機構 .....	47
4.2 SLM 材の SR 熱処理における $\delta$ 相の析出と従来材との相違点 .....	50
4.3 粒界析出物がクリープ特性に与える影響 .....	51
5. 結言 .....	54
Appendix .....	55
参考文献 .....	59
謝辞 .....	66

## 1. 緒言

### 1.1 研究背景と目的

Inconel 625 (IN625) は, Ni-Cr 母相中に, Mo および Nb を含む耐熱性元素を添加した固溶強化型の Ni 基超合金である. IN625 が有する優れた溶接性, ならびに高温強度と耐食性は, 航空宇宙, 海洋, 原子力, 化学, 石油化学など様々な分野で活用されている[1][2][3]. しかし, IN625 を用いた部品の精巧な形状加工は, この材料が, 高い硬度および良好な高温強度, 鋼の 1/4 程度の低い熱拡散率を特徴としているため, 従来の除去加工では非常に困難である[4][5][6]. 加えて Ni 基超合金は高価であるため, 加工時の歩留まりは大きい方が望ましい.

そこで現在注目されている加工法が, 付加製造技術 (Additive Manufacturing: AM) の 1 つである「積層造形法」である. この方法は, CAD で作製した部品形状をそのまま造形することができるため, 除去加工なしで中空形状や複雑形状を製造することが可能である. そのため, トポロジー最適化による部品の軽量化, 金型を用いない試作による製品化までのリードタイムの削減, 切削不要による歩留まりの向上やコストの低減など, 従来の加工法に関する障害や問題を克服することが期待されている[7][8][9][10]. Ni 基超合金の部品を造形するために用いられる AM 技術はいくつか存在しているが, その中でも粉末床溶融結合法の 1 つであり, 熱源にレーザービームを使用する選択的レーザー溶融法 (Selective Laser Melting: SLM) が, 良好な表面粗さと造形可能な合金の種類の多さのため注目されている[11].

SLM は, 特定の領域における均一な厚さの金属粉末を, レーザビームによって局所的に溶融, 凝固することで, 部品を製造する方法である[12][13][14]. このとき金属粉末は, 従来の製造方法とは異なり, 大きな温度勾配を伴う急速な溶融と凝固, また位置に依存する再溶融といった独自の熱履歴を経ることから[15][16], 非常に微細な樹枝状組織を有する微視組織[17]や, 積層方向に対して[001]方位を向けた柱状粒が形成することが知られている[18][19][20][21]. これは SLM を用いて作製された IN625 においても同様であり, この導入される特殊な微視組織は, 従来の鍛造材や溶解鍛造材と比較して, より高いレベルの引張強度と, より低いレベルの延性をもたらす[17][19][22].

SLM により導入されたこの特異な微視組織は, SLM プロセスに伴う非常に大きな凝固速度 ( $10^5$ - $10^6$  °C/s) に起因するものであり, 上記した機械的特性や, 微細な樹枝状組織に加えて, 巨視的な偏析および機械的特性に対して有害な Laves 相や炭化物の形成を抑制する働きがあるとされている[23][24][25]. 一方で, 凝固中に形成される樹枝状組織には, Mo や Nb が偏析するため, 微視的には使用中の特性に影響を及ぼす  $\gamma''$  相,  $\delta$  相, Laves 相, および炭化物などの様々な金属間相の析出の可能性を高めることが示唆されている[26][27][28][29]. また, 局所的な入熱により導入される高い熱残留応力や, 方向性を持った冷却に起因する組織の異方性は, 高温用途には望ましくない[21][23][25]. そのため, 望ましい相析出の促進, 残留応力の低減, 元素の偏析の除去などを見込んだ, 異なる条件に適した微視組織および機械的特性を得るための「後熱処理」を行う必要がある[30][31].

今のところ, SLM を用いて作製した Ni 基超合金における研究は, 大部分が Inconel 718 に

関する研究[32][33][34][35]である。IN625 の研究であっても、プロセスパラメータの最適化による部品の微視組織変化や緻密さ向上に関する調査[36][37][38][39][40]が多くを占めており、SLM 部品に異なる熱処理を施した場合の強度変化および組織変化にはほとんど注意が払われていない。そのため現在、IN625 の SLM の研究では、熱処理による強度・組織変化についての包括的な知見が必要とされている。

そこで本研究では、SLM を用いて製造した IN625 に関して、熱処理が強度と組織に与える影響を明らかにすることを目的とする。熱処理は、従来の IN625 で用いられてきた溶体化熱処理だけでなく、残留応力を取り除くための応力除去熱処理や、IN718 で用いられている時効熱処理も施した。

## 1.2 Inconel 625

### 1.2.1 概要

Inconel 625 (IN625) は、面心立方格子 (Face Centered Cubic: FCC) 構造の Ni-Cr 母相を、Mo と Nb によって固溶強化した Ni 基超合金である。Inconel®は、Special Metals 社の商標であり、各合金は「Inconel+3桁の数字」のように分類されている。この時、頭の数字が偶数であれば固溶強化型、奇数であれば析出強化型の Ni 基超合金である[41]。Table 1.1 に、IN625 の化学組成規格を示す。

Table 1.1 Chemical composition of specified Inconel 625 (wt.%).

Ni	Cr	Fe	Mo	Nb (+Ta)	C	Mn	Si
58.0 min.	20.0-23.0	5.0 max.	8.0-10.0	3.15-4.15	0.10 max	0.50 max.	0.50 max.
P	S	Al	Ti	Co			
0.015 max.	0.015 max.	0.40 max.	0.40 max.	1.0 max.			

IN625 は固溶強化によって、優れた高温強度、溶接を含めた良好な加工性、強靱な耐食性を兼ね備えていることから、船舶用のプロペラブレードやシャフト、ガスタービンのダクト・エキゾースト部品やハニカム型ハウジング、核融合装置の真空容器、核廃棄物処理蒸発器、熱交換機などに用いられている。特に腐食耐性に秀でており、孔食、隙間腐食、粒間腐食に対する強い耐性を持つ材料である。また、低い炭素含有率と熱的な安定性により、650-900°C に 50 時間放置されても鋭敏化をほとんど示さない。使用温度範囲は、極低温から 982°C とされている。

一般的に金属は、強度や耐食性、耐衝撃性、被削性など種々の特性の向上を目的とした熱処理を施す。IN625 においても標準的な熱処理が 3 種類規定されており、使用用途に合わせて処理を選定する。これらの標準熱処理を以下に示す。

#### (1)軟化焼鈍処理: 950-1050°C (最適値は 980°C) , 空冷以上の冷却速度

Grade 1 と呼ばれる。室温から 1038°C (1900°F) の範囲において引張特性と破断特性が最適な組み合わせとなる熱処理とされる。極低温での延性と靱性も非常に優れた値を示す。

#### (2)溶体化焼鈍処理: 1093-1204°C (最適値は 1120°C) , 空冷以上の冷却速度

Grade 2 と呼ばれる。クリープ抵抗が重要となる部材に最適な熱処理とされる。冷間圧延や引抜きなどの加工を行う前に、硬さを最大限低減させるためにも用いられる。

#### (3)応力除去処理: 870°C, 空冷

650°C 未満において最大の疲労特性、硬度、降伏および引張強度が得られる熱処理とされる。816°C 未満において、疲労、降伏、引張強度のため微細粒が求められる場合でも望ましい熱処理である。

上記の通り、固溶強化型合金である IN625 には「溶体化処理（と応力除去処理）」のみが規定されており、析出相の形成を促す「時効処理」が規格には存在しない。しかし、時効処理によって強化相（ $\gamma''$  相）が析出することが確認されており、実際には熱処理による析出強化が可能である [42][43]。Table 1.2 に、IN625 において見られる相の各パラメータ [44][45][46][47][48][49][50][51]、Fig. 1.1 に溶解鍛造材における恒温変態曲線（Time-Temperature-Transformation: TTT）図[52]を示す。熱処理温度および時間により、強化相だけでなく有害相が析出することもあるため、熱処理条件の管理が重要となる。

Table 1.2 Parameters of each phases in IN625. [44][45][46][47][48][49][50][51]

Phase	Crystal Structure	Formula	Lattice Parameter [nm]	Solvus Temperature [°C]
$\gamma$	Cubic [Fm3m]	N/A	$a_0=0.36$ [40]	1227-1320 (solidus) [45][46] 1260-1364 (liquidus)
$\gamma''$	Ord Tet [I4/mmm]	$\text{Ni}_3(\text{Nb}_{>0.5}\text{Ti}_{<0.5}\text{Al}_{<0.5})$	$a=0.36, c=0.74$ [47]	910-940 [48][49]
$\delta$	Orth [Pmmm]	$\text{Ni}_3\text{Nb}$	$a=0.51$ $b=0.42$ [50] $c=0.45$	1020 [48]
MC	Cubic [Fm3m]	Matrix MC $(\text{Ti}_{0.07}\text{Cr}_{0.04}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.09}\text{Nb}_{0.75}\text{Mo}_{0.03})\text{C}$ $(\text{Ti}_{0.53}\text{Cr}_{0.03}\text{Ni}_{0.04}\text{Nb}_{0.39}\text{Mo}_{0.01})\text{C}$ G.B. MC $(\text{Ti}_{0.15}\text{Cr}_{0.04}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.08}\text{Nb}_{0.67}\text{Mo}_{0.01})\text{C}$	$a_0=0.43$ [47][48]	1260-1305 [51]
Laves	Hex [P6 <sub>3</sub> mmc]	$(\text{Cr}_{0.31}\text{Fe}_{0.08}\text{Ni}_{0.41})_2(\text{Si}_{0.17}\text{Ti}_{0.01}\text{Nb}_{0.19}\text{Mo}_{0.63})$	$a=0.47$ $c=0.77$ [46]	1163 [45]

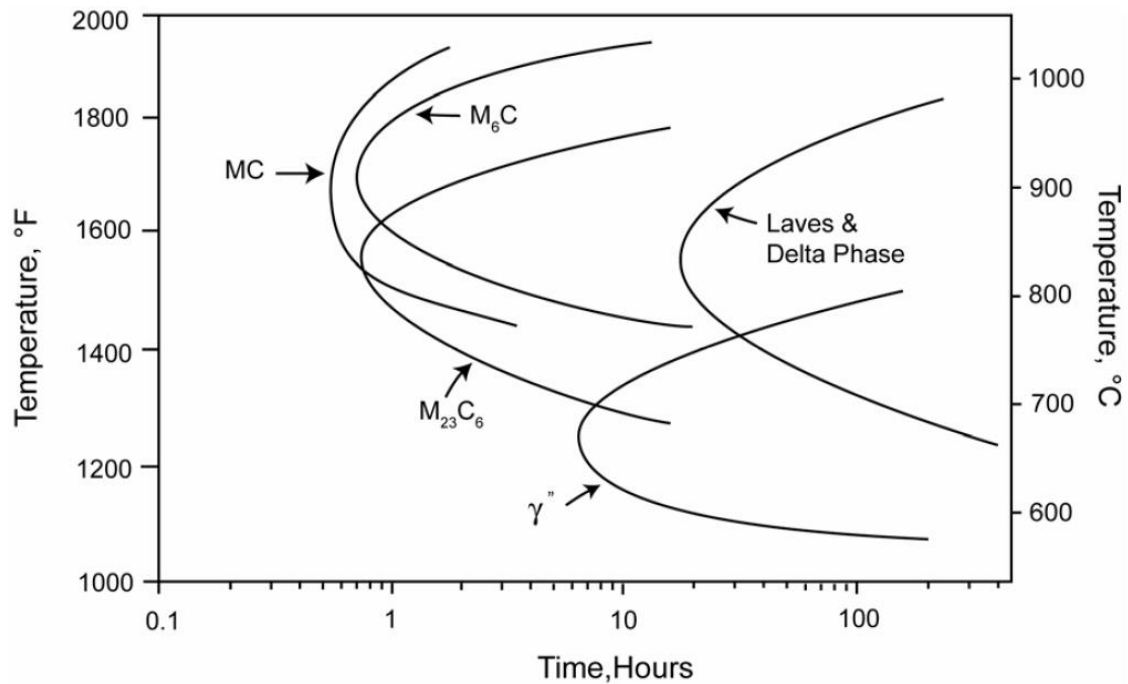


Fig. 1.1 Time-Temperature-Transformation diagram of wrought material of IN625. [52]

### 1.2.2 析出相

#### 1.2.2 (a) $\gamma''$ 相

IN625 の主要な強化相は  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) 相である. この相は体心正方格子 (Body Centered Tetragonal: BCT) 型の  $\text{D0}_{22}$  構造をとることが知られている. Fig. 1.2 に,  $\text{D0}_{22}$  構造の単位格子を示す.  $\gamma''$  相は  $\gamma$  母相内に整合析出し, その界面で転位運動を妨げることで強度を向上させることができる. 格子定数が  $a=0.36 \text{ nm}$ ,  $c=0.74 \text{ nm}$  であるため, 軸比が  $c/a=2.04$  とほぼ 2 倍となることや,  $\gamma$  母相に対する整合ひずみが約 2.86% であることなどを特徴としている. この大きな整合ひずみにより,  $650^\circ\text{C}$  以上では,  $\gamma''$  相の急速な粗大化および安定相かつ有害相である  $\delta$  相への変態が生じる. また析出の際,  $\gamma$  母相と  $\gamma''$  相には,  $(100)_{\gamma''} // \{100\}_{\gamma}$ ,  $[001]_{\gamma''} // \langle 100 \rangle_{\gamma}$  の析出関係がある[53]. IN625 の場合,  $\gamma$  母相中に析出する  $\gamma''$  相の板面の直径が 30-35 nm になると, 合金の硬さが最大値に達する[42].

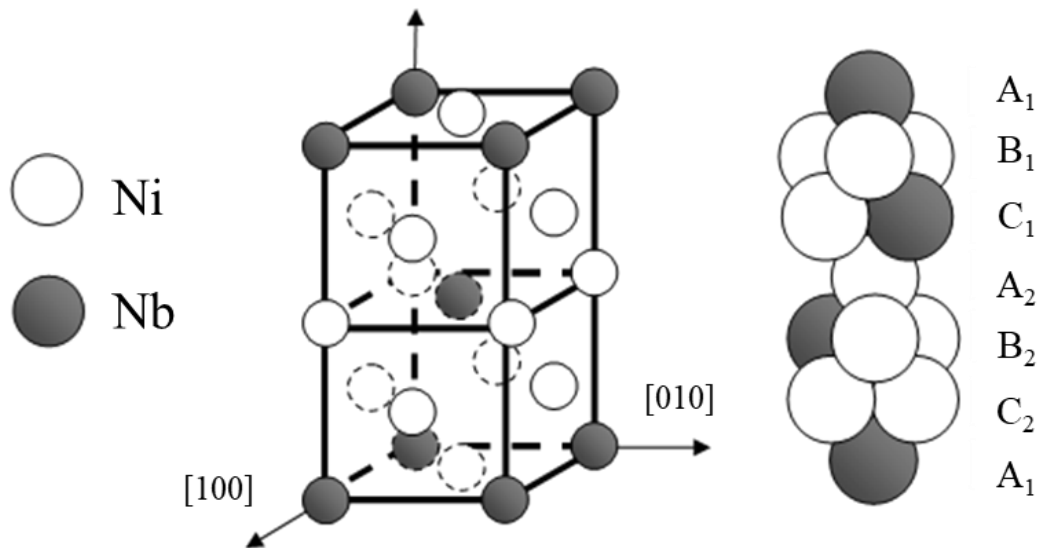


Fig. 1.2 Unit cell of the  $\text{D0}_{22}$  structure ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ - $\gamma''$  phase) open and filled circles represent nickel and niobium atoms, respectively.

### 1.2.2 (b) $\delta$ 相

$\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) 相は、熱力学的に準安定な  $\gamma''$  相が変態し、安定析出相となった形態である。 $\gamma$  母相に対して非整合析出し、その結晶構造は直方格子 (Orthorhombic) 型の  $\text{D0}_a$  構造をとる。Fig. 1.3 に、 $\text{D0}_a$  構造の単位格子を示す。析出温度範囲は  $650\text{-}980^\circ\text{C}$ , solvus 温度は  $1000\text{-}1020^\circ\text{C}$  とされている。時効温度  $900^\circ\text{C}$  以下においては常に  $\gamma''$  相が析出した後、 $\delta$  相が析出する。特に、 $700\text{-}885^\circ\text{C}$  の範囲においては  $\gamma''$  相の急速な粗大化に伴って  $\delta$  相が形成される。また、 $900^\circ\text{C}$  以上においては直接  $\delta$  相が析出する[54]。一般的に、結晶粒界において析出の核形成が生じた後、細く針状になって粒界へと拡張していく。また、結晶粒内では、 $\gamma''$  粒子が存在している場所で核形成が生じる。準安定相である  $\gamma''$  相は過時効状態では  $\delta$  相への変態に対して非常に敏感となり、一般に  $\gamma''$  相から  $\delta$  相への変態は、 $\gamma''$  相の  $(111)$  面において  $a/6\langle 112 \rangle$  転位の運動により積層欠陥が生じ、積層が  $\text{A}_1\text{B}_1\text{C}_1\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$  から  $\text{ABAB}$  に変化することで成立する (Fig. 1.4)。また、 $\delta$  相の最密原子面は  $(010)$  面であり、原子配列は  $\gamma''$  相の  $(112)_{\gamma''}$  と一致する。さらに、 $\gamma$  母相との析出には、 $(010)_\delta // \{111\}_\gamma$ ,  $[100]_\delta // \langle 110 \rangle_\gamma$  の析出関係がある。 $\delta$  相は構成元素が  $\gamma''$  相と同じであるため、成長すると強化相である  $\gamma''$  相が減少すること、さらにその形状から IN625 の強化にはほとんど寄与しないと考えられている。一方で、 $\delta$  相は結晶粒界に析出しやすいことから MC 系炭化物と同様に結晶粒成長を抑える働きがある。特に球状  $\delta$  相は粒内に析出すると応力を緩和する働きがあるとされている。しかし、粒内において針状に析出した場合、応力が集中しき裂が生じやすくなることが知られている[55]。

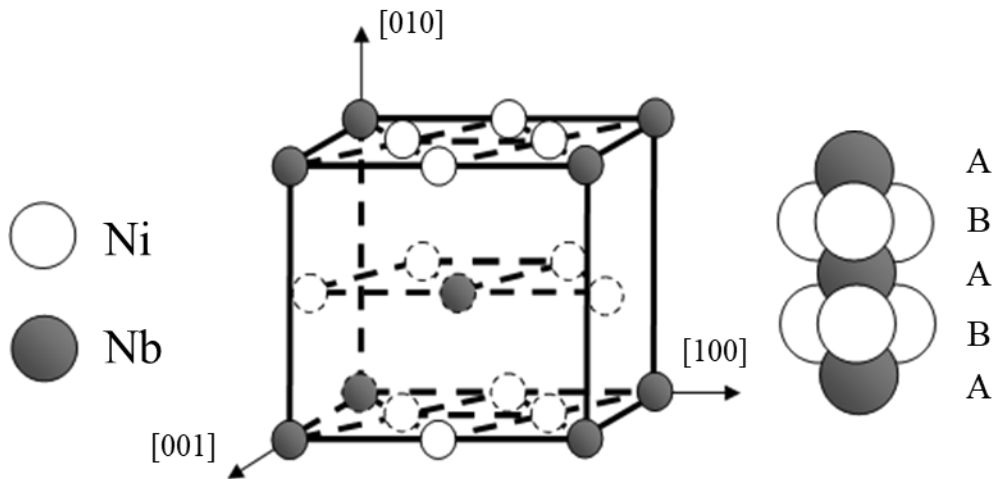


Fig. 1.3 Unit cell of the  $\text{D0}_a$  structure ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ - $\delta$  phase) open and filled circles represent nickel and niobium atoms, respectively.



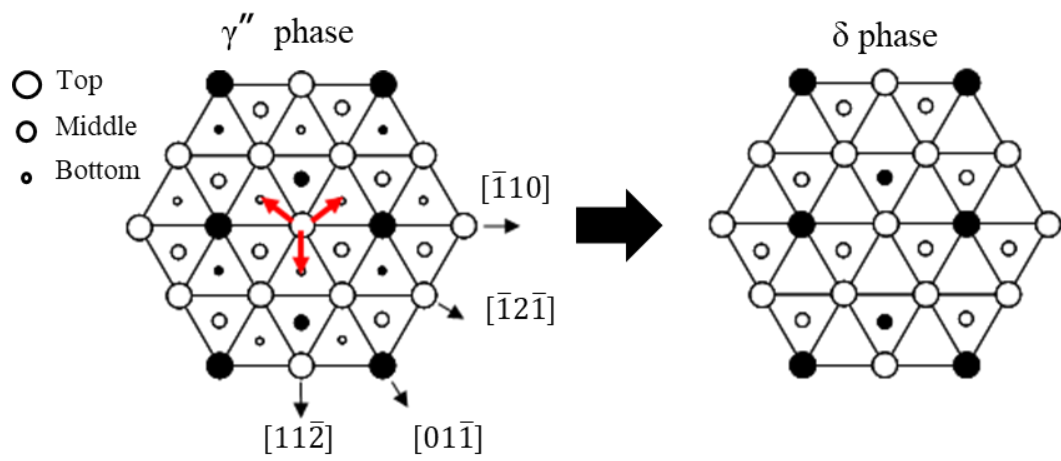


Fig. 1.4 Movement of atoms with phase transformation from the (112) plane of  $\gamma''$  phase to the (010) plane of  $\delta$  phase.

### 1.2.2 (c) Laves 相

Laves 相は, TCP 相の一種であり,  $\gamma$  母相に対して非整合に析出する. 結晶構造は, 六方最密格子 (Hexagonal Crystal Structure: HCP) 型の  $A_2B$  構造をとり, A には Ni, Cr, Fe が, B には Mo, Nb, Ti, Si が配置される. IN625 は FCC 構造であり, Laves 相とは  $(111)_{\text{FCC}} // (0001)_{\text{HCP}}$ ,  $[110]_{\text{FCC}} // [1120]_{\text{HCP}}$  の関係がある[56]. Laves 相の組成には元素の偏りが存在し, 高融点元素である Mo と Nb が濃化するという特徴がある. Fig. 1.5 に, IN625 における凝固の流れを示す[57][58]. 凝固の際には,  $L \rightarrow \gamma + \text{Laves}$  の前には必ず,  $L \rightarrow \gamma + \text{NbC}$  の反応が存在する. Laves 相, NbC は溶融部での Nb と C の偏析によって析出する.

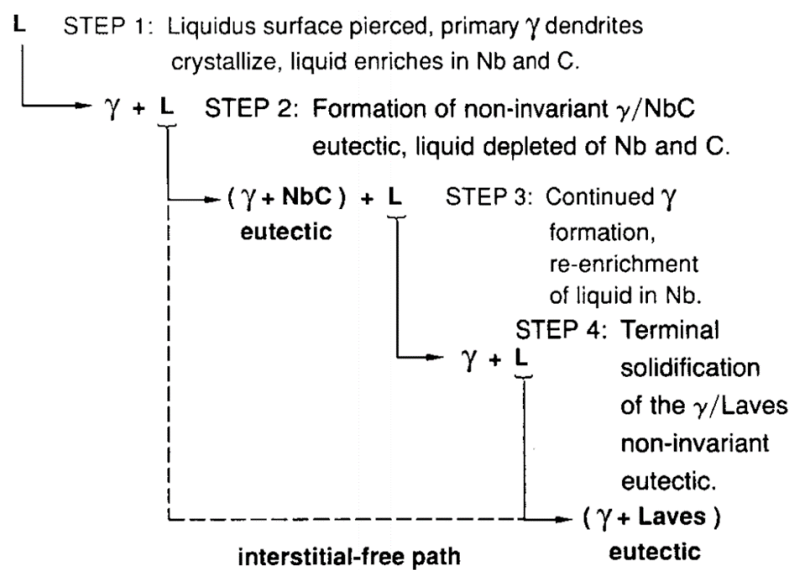


Fig. 1.5 Solidification path of IN625. [57][58]

#### 1.2.2 (d) 炭化物, 窒化物

IN625 で析出する炭化物および窒化物は, MC, M<sub>6</sub>C, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>2</sub>N, などが知られている. Laves 相とは異なり, これらは不活性である. MC の代表的な組成として NbC が挙げられるが, これらの相が析出した場合, 強化相である  $\gamma''$  相の主要元素である Nb を消費してしまうため  $\gamma''$  相の形成が抑制される. 炭化物周りに生じる析出が抑制された空間は, 無析出帯 (Precipitation Free Zone: PFZ) と呼ばれる. また, 粒界に析出した炭化物に変形体が衝突し, 粒界破壊の起点になることがある. 転位が炭化物の表面で堆積し, 一部は応力が緩和されるものの, せん断応力が炭化物の端に集中し, PFZ に沿って粒界破壊することが知られている.

積層造形に関しての報告において, 樹枝状組織 (デンドライト) 間に Laves 相と共に NbC, TiC が観察されている. 熱処理の温度によっては, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (M: Cr, Fe, Ti, Mo) に変化する場合もある[59]. 共晶 NbC の solvus 温度は約 1250°C 前後であり, 共晶 Laves よりも 30°C ほど高温である[57]. CM247LC 合金を使用した積層造形材では, デンドライト間に炭化物が生じ, 熱処理を施すと強化相である  $\gamma'$  相と同様に成長する. この時, 熱処理によって母相が再結晶化されても炭化物は存在しており, 再結晶と炭化物の挙動は独立であるとされる[60].

### 1.3 積層造形技術

#### 1.3.1 概要

一般に、金属 3D プリンタと呼ばれる造形技術は、積層造形技術に分類される。これは付加造形技術（Additive Manufacturing: AM）の一種であり、従来の除去加工や成形加工では実現できない複雑形状や内部構造を作製できるという特徴を有している。トポロジーの最適化やリードタイムの短縮が見込めることから、今日においては非常に注目を浴びている加工法ではあるものの、1980 年代に始めて光造形機が考案・実用化されて以降は、あくまでも試作品の製作用の技術という立場をとっていた。しかし、幅広い研究の結果、樹脂に留まらず各種金属や石膏、プラスチックに至るまで使用可能な材料の範囲が拡張し、実用部品の製造に適用できるほど精密かつ緻密な積層物の造形が可能となった。

積層造形技術は 7 つの方式に分類されており、これを Table 1.3 に示す[61]。以下、本研究で用いた「選択レーザー溶融法（Selective Laser Melting: SLM）」が含まれる、粉末床溶融結合法（Powder Bed Fusion: PBF）について述べる。

Table 1.3 Additive manufacturing categories. [61]

Category	Description
Binder Jetting	Liquid bonding agent selectively deposited to join powder
Material Jetting	Droplets of build materials selectively deposited
Powder Bed Fusion	Thermal energy selectively fused regions of powder bed
Directed Energy Deposition	Focused thermal energy melts materials as deposited
Sheet Lamination	Sheet of material bonded together
Vat Photopolymerization	Liquid photopolymer selectively cured by light activation
Material Extrusion	Material selectively dispensed through nozzle or orifice

粉末床溶融結合法とは、粉末床と呼ばれる均一な厚さの金属粉末の層に対してレーザー（または電子ビーム）を照射し、任意の粉末のみの溶融、凝固を繰り返すことで目的の部品を造形する方法である。この方法において実用化されている熱源には 2 種類あり、レーザーを用いた方式を選択的レーザー溶融法（Selective Laser Melting: SLM）、電子ビームを用いた方式を電子ビーム溶融法（Electron Beam Melting: EBM）と呼称している。一般に、SLMの方が粉末粒径と熱源出力の小ささの影響から、表面粗さに優れ、また焼結の関係から内部構造を作製した際の粉抜けが良いとされている。Fig. 1.6 に SLM 装置の概略図、Fig. 1.7 に SLM における積層プロセスの模式図を示す。

SLM と EBM においては、熱源だけでなく、造形雰囲気や造形パラメータにも違いが存在している。EBM は、電子ビームのチャージアップの影響により真空雰囲気下でなければ使用できない一方で、SLM は Ar や N<sub>2</sub> といった不活性ガス雰囲気下にて造形を行うことができる。どちらの方式においても被造形材は、高出力熱源のために急速な加熱および冷却を

受けることになるが、真空雰囲気と不活性ガス雰囲気では熱伝達率が異なる影響から、その冷却速度が異なることが知られている。また EBM においては 1 層ごとに予備加熱という加熱工程が入るため、SLM と EBM の造形後の材料特性（強度や微視組織）は大きく異なっている。また積層材は、局所的な急熱急冷という特有の熱履歴をたどる影響から、従来材と比較した際にも、材料特性に差が生じることが報告されている。

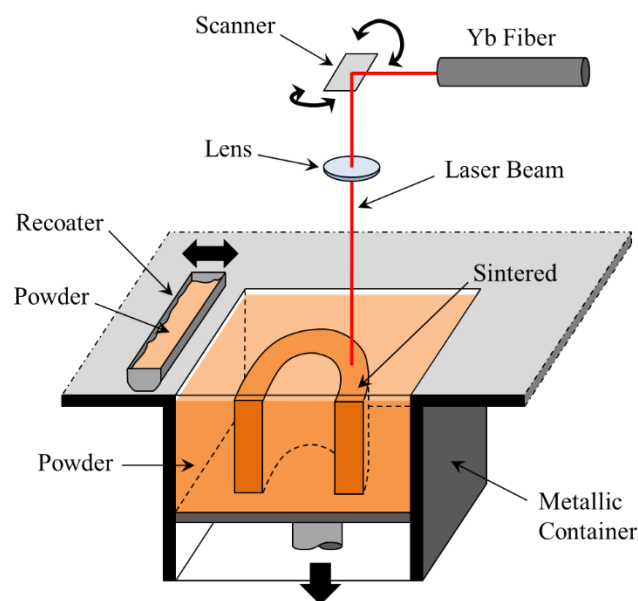


Fig. 1.6 Schematic diagram of SLM machine.

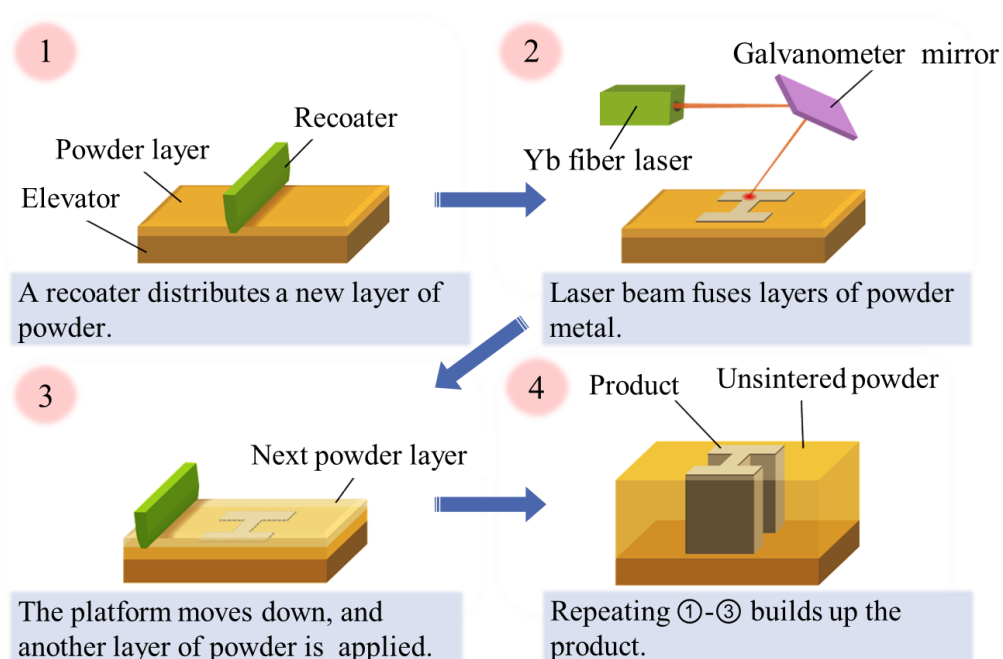


Fig. 1.7 Schematic diagram of SLM process.

### 1.3.2 残留応力

積層造形技術では、金属粉末を敷き詰め、造形領域を溶融凝固させて形状を作製する。この時、粉末を敷いた状態では、粉と粉の間に隙間が存在している。この完全に密ではない粉末床を溶融させるため、100%の密度の製品を作製すると、かさ密度の分だけ縮小することになる。また積層造形では、層を積み重ねて造形していくため、レーザを照射される（造形途中での）一番上の層の領域のみが溶融することになる。この上層が溶融している際、既に造形が終了している下層は凝固状態にある。すなわち、上層と下層は同じ大きさの面積で接しているにもかかわらず、上層のみが高温状態となっているということである。その後、上層は、融点以上の温度から凝固する際に温度が低下していくため、線膨張係数に応じた収縮が起こる。この時、上層と下層の接地面にて拘束が発生しているため、上層は収縮する方向へ内部応力を発生させる。プロセス上、必ず後から造形される層が収縮を起こすため、下に凸の反りを発生させることとなる。Fig. 1.8 に、積層材における残留応力の模式図を示す。

通常、造形後に熱処理を実施して応力緩和を図ることが必要になる一方、応力を緩和する造形が求められることも確かである。かさ密度の収縮、熱収縮のどちらも、面積が拡大すれば全体の収縮量も増し、特に形状の外側において応力が高まってしまう。必要以上に面積を生じるような構造、造形長さが大きくなるような構造は避け、できるだけ小さく分離されているような構造にすることで応力の緩和を図ることができる[62]。EBM では、粉末床を予備加熱により予熱することができるため、残留応力の発生を抑えることができる。しかし、SLM においては室温に近い温度で造形を行うため、残留応力の発生を十分に抑えられず、ひずみやき裂の発生が問題となっている[63]。

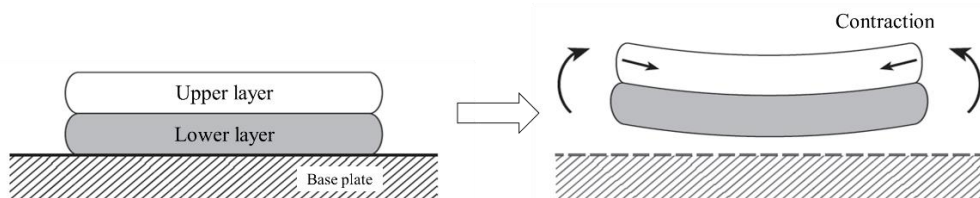


Fig. 1.8 Schematic diagram of residual stress of PBF.

### 1.3.3 走査方法

レーザ走査方法は、一般に **Scan Strategy** と呼ばれる。造形装置メーカーによって推奨される方法はあるものの、ユーザが設定できる場合が多い。造形時の設定は造形パラメータと呼ばれ、レーザ出力、ハッチ間隔、走査速度などがあるが、走査方法はそれらと並んで重要なパラメータである。

Fig. 1.9 に、代表的な走査方法を示す。(a)と(b)は基本的な走査方法であり、本研究でも(b)を用いている。(c)はアイランド走査のチェスボード型と呼ばれ、Concept Laser 社に代表される方法である。この方法では、区切られた場所ごとに走査を行うため入熱・冷却が分散され残留応力が低減するとされている[64]。SLM では(f)のようにコンタ走査と呼ばれる縁取り走査を行うことで表面粗さを整える場合があるが、EBM の場合は電子ビームの出力が強すぎるため、仮焼結が生じ、むしろ表面性状が悪くなるため用いない。また、一般には、走査方法によって残留応力の程度は変わるとされているが、レーザ走査方法が異なるにも関わらず、残留応力の違いが見られないという報告もある[65]。

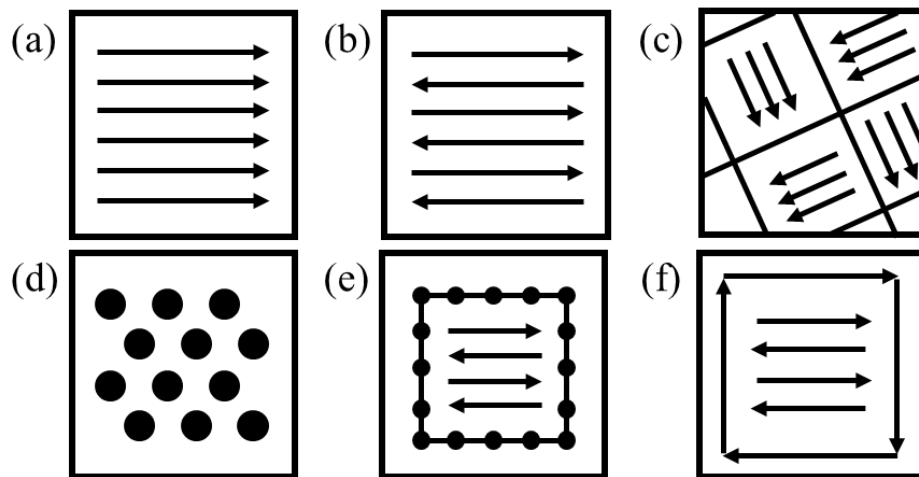


Fig. 1.9 Scans strategies used to determine heat source path in metal Am as seen in the X-Y plane (perpendicular to the build direction): (a) unidirectional or concurrent fill, (b) bi-directional, snaking, or countercurrent fill, (c) island scanning, (d) spot melting, (e) spot melting contours with snaking fill, and (f) line melting contours with snaking fill. [64]

## 1.4 金属の凝固

液体および固体における温度勾配が正であれば、凝固中に発生した潜熱は固体を通じて消散する。このような温度場の場合、凝固は方向性を持つことになり、凝固組織は柱状晶帯となる。一方、結晶の周りを過冷液体が囲んでいる場合、固液界面では液体中に負の温度勾配が生じることとなる。このような温度場の場合、凝固組織は等軸晶帯となる。Fig. 1.10 に、方向性成長と等方性成長の場合のデンドライトの成長に関する模式図を示す[66]。柱状晶は、熱流束  $q$  の方向と反対へ、内部に向かう速度  $V$  で成長する。よって、液体が最高温度であり、デンドライトの先端は液相線温度である。

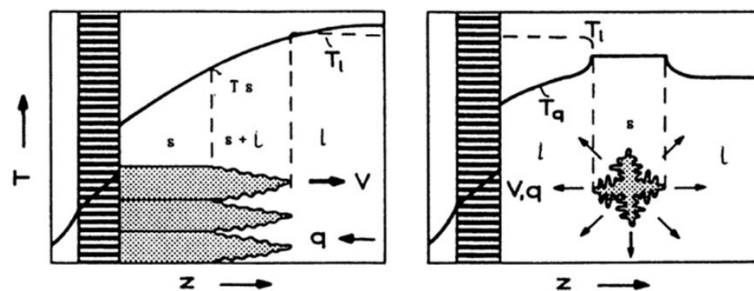


Fig. 1.10 Schematic image of alloy dendrites growth (s:solid, l:liquid,  $T_l$ :liquidus and  $T_s$ :solidus).

[66]

デンドライトにより作られる結晶粒界は、デンドライトの主軸と平行に固体の長さに沿って連結する。各デンドライトは隣り合うデンドライトと小角粒界を形成し、枝分かれの繰り返して作られた多くの主軸が一緒になって 1 つの結晶粒を形成する。これらのデンドライトは互いに平行に並び、その間隔は 1 次デンドライトアーム間隔  $\lambda_1$ 、枝分かれした腕同士の間隔は 2 次デンドライトアーム間隔  $\lambda_2$  と呼ばれる。

純金属の場合、固液界面にある振幅の摂動が発生すると固体側の温度勾配は減少するが、液体側は増加する。この時、熱流束は温度勾配に比例するので、摂動の先端に流れやすくなり、固体への流速が小さくなることで摂動流体は元に戻って固液界面は安定する。そのため、方向性成長する純金属は平らな界面で成長する。等方性成長の場合は、固体で発生した凝固潜熱は液体を通るため、結晶部分が最高温度となり、熱流束  $q$  は放射状に放散して結晶は熱流方向に成長する。純金属では、球状晶に発生した摂動はさらに深くなり、先端はさらに熱を放散するため、固液界面は常に不安定となる。そのため、デンドライト状の結晶が熱流方向に放射線状に成長する。

合金のデンドライトの成長は、不安定な固液界面で起こる。摂動は、先端とくぼみの成長の差が大きくなるまで拡大する。先端では横方向にも溶質を排出するため、先端から排出される溶質が蓄積するくぼみよりも早く成長し、セルが形成される。セルは、一方向凝固の場合のみ成長できるが、熱流方向と平行の反対方向へ成長することになる。その間、セルの



表面に摂動が起きると枝分かれが生じ、さらにデンドライトの形成が進む。セルの成長がそのまま終わった場合、固液界面での組成的過冷限界に近い条件で成長する。セルの固液界面の安定度が組成的過冷から離れた場合、界面は不安定となりセルからデンドライト結晶に成長する (Fig. 1.11 [66])。この時、結晶は優先成長方向に従って成長する。FCC と BCC の優先成長方向は、 $[001]$  方位である。セルは、結晶方位に関係なく熱流方向に平行に成長するが、デンドライトの主軸の成長方向は結晶の優先方位であり、熱流方向に近い優先方位の結晶の成長が継続されることになる。2 次デンドライトアームも、優先方位は同じである。優先方位が異なる結晶の多くは、一定方向の熱流がある環境で長時間保持されると、熱流方向と優先方位の差が大きいデンドライトは消滅して柱状晶を形成する。

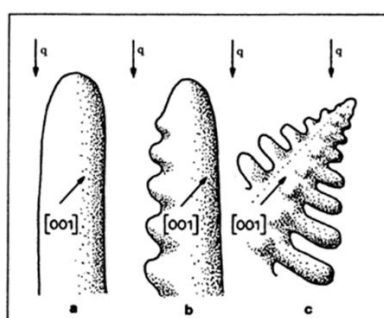


Fig. 1.11 (a)Cell, (b)dendritic cell, and (c)dendrite. [66]

デンドライトの 2 次アームは、1 次アームの先端付近から形成されるが、始めは表面での摂動から始まる。平らな固液界面と同様に摂動は成長してセル状になり、デンドライトの主軸に直角に形成される。これらは順次、3 次、4 次の高次のアームを形成する一方で、お互いに消滅させながら 1 次デンドライトアーム間隔の半分まで成長する。2 次アームの大きさ、および数が変化する過程を見ると、高温状態でも時間経過とともに小さい 2 次アームが消滅して、大きな 2 次アームがより大きくなることで、2 次デンドライトアーム間隔が増加していく (Fig. 1.12 [66])。

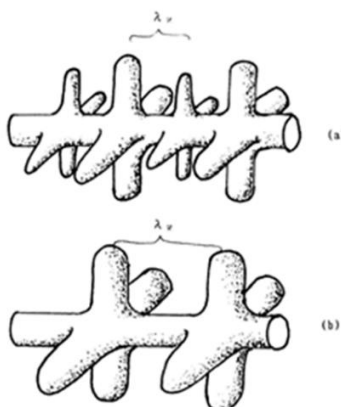


Fig. 1.12 Schematic image of secondary dendrite arm growth. [66]



## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

選択的レーザ溶融法 (Selective Laser Melting: SLM) を用いて製造された, 45 mm 角の Inconel 625 (IN625) 合金のブロックを供試材として使用した. 合金粉末には, EOS 社製の EOS NickelAlloy IN625 を使用し, 造形機は EOSINT M290 を用いた. また比較材として, IHI MASTER METAL 社より提供された鋳造材を用意した. Table 2.1 に SLM にて用いた合金粉末の化学組成, Table 2.2 に鋳造材の化学組成を示す. また走査方法には, 層ごとにレーザ走査を 90°回転させる方式を用いている (Fig. 2.1). また Table 2.3 に, SLM にて造形した際の走査方法以外の造形パラメータを示した.

Table 2.1 Analysis result of chemical composition of pre-alloyed IN625 alloy powder (wt.%).

Ni	Cr	Fe	Mo	Nb (+Ta)	C	Mn	Si
Bal.	20.92	0.05	8.96	3.79 (+0.01)	0.01	0.04	0.13
P	S	Al	Ti	Co	O	N	
0.012	0.005 max.	0.26	0.39	0.23	0.014	0.013	

Table 2.2 Analysis result of chemical composition of IN625 cast material (wt.%).

Ni	Cr	Fe	Mo	Nb (+Ta)	C	Mn	Si
Bal.	21.50	0.05	8.51	3.65 (+0.01)	0.06	0.01 max.	0.01
P	S	Al	Ti	Co	O	N	
0.002	0.001 max.	0.32	0.30	0.01	6 ppm	9 ppm	

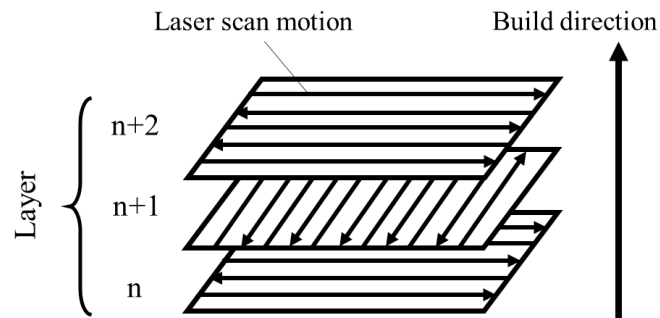


Fig. 2.1 Scan strategy used in this study.

Table 2.3 Building parameters.

Laser power	Layer thickness	Base temperature	Scan speed	Atmosphere
400 W	40 $\mu$ m	90°C	< 7 m/s	Argon

## 2.2 試料作製

### 2.2.1 切出し・埋込み

強度試験（引張，クリープ）および組織観察用の試料は，brother 社製の HS-300 ワイヤ放電加工機にて切出しを行った．前述した 45 mm 角のブロックを，厚さ 3.1 mm 厚の板にスライスし，そこから任意の形状を切出す．強度試験片は，ベースプレートに対して垂直な垂直材（Vertical specimen）と，水平な水平材（Horizontal specimen）を用いた．Fig. 2.2 に切出し方法の模式図，Fig. 2.3 に強度試験片寸法を示す．観察試料は，導電性を有する炭素樹脂である Struers 社製の熱間埋込み樹脂ポリファストに，Struers 社製 CitoPress-1 を用いて埋込んでから観察を行った．

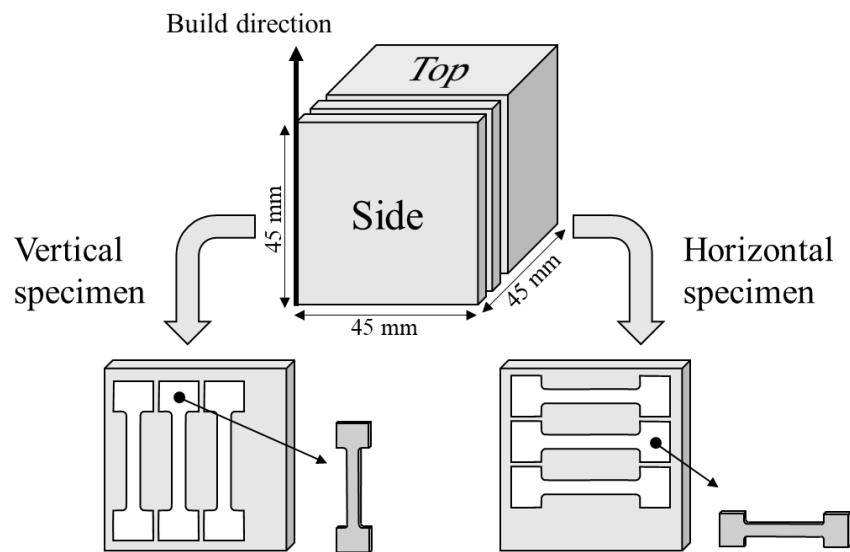


Fig. 2.2 Schematic image of cutting tensile and creep specimens out from built-up blocks.

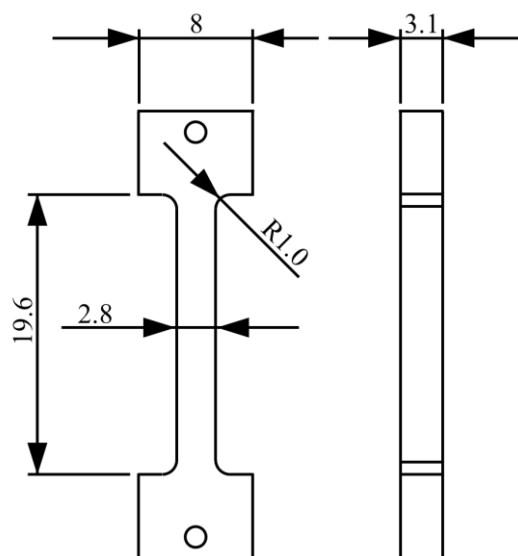


Fig. 2.3 Scale of tensile and creep specimens.

### 2.2.2 熱処理

熱処理は、卓上小型電気炉 NHK-170 を用い、試料を石英管中に真空封入した状態で行った。熱処理条件は、1.2 章で述べた溶体化処理に加え、Inconel 718 で用いられる時効処理、および SLM における残留応力を除去するための熱処理も施した。Fig. 2.4 に、各熱処理の熱履歴を示す。溶体化処理は 1120°C/1 h/WQ (Water Quench)、時効処理は 718°C/8 h/FC (Furnace Cooling) + 621°C/10 h/AC (Air Cooling)、応力除去処理は 870°C/1 h/AC を施した。応力除去処理に関しては、更なる知見を得るため、同一の時間および冷却方法で、温度を 950°C, 970°C, 980°C, 1000°C, 1050°C に変更した熱処理も施した。積層後、熱処理を施していない試料を As-built 材、溶体化処理のみを施したものを SHT 材、溶体化時効処理を施したものを STA 材、時効処理のみを施したものを DA 材、応力除去処理のみを施したものを SR\*\*\*材 (\*\*\*)は処理温度) と呼称する。

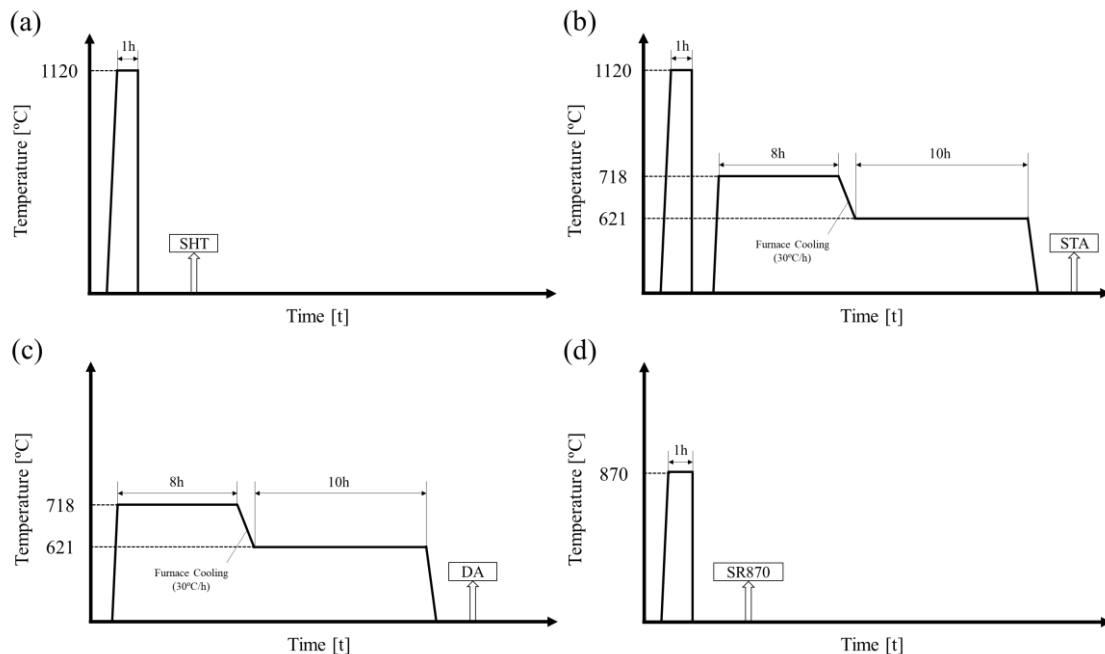


Fig. 2.4 Illustrated heat treatment curve of (a)SHT, (b)STA, (c)DA, (d)SR870 specimens.

### 2.2.3 試料研磨

強度試験用の試料は、酸化層を除去するため Ni 用酸洗液エスクリン S-105 に 1 h 程度曝した後、ムサシノ電子社製 MA-200 および MA-200D を用いて耐水研磨紙 (#800, #1200) で研磨を行った。組織観察用の試料は、耐水研磨紙 (#800, #1200) で研磨した後、Struers 社製 DP スプレーの多結晶ダイヤモンド (9  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ ) で鏡面研磨し、コロイダル懸濁液で仕上げた。電解エッチングは、室温にて電解液 (Phosphoric acid : Distilled water = 7 : 3) を用いて、5 V, 2.4 A, 3 s の条件で行った。透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) 用の試料は、ワイヤ放電加工機で 300  $\mu\text{m}$  の薄板を切出し、耐水研磨紙 (#1200) で厚さを 50  $\mu\text{m}$  前後とした後、ツイングジェット装置で試料を作製した。

## 2.3 強度試験

### 2.3.1 高温引張試験 (650°C)

引張試験は, SHIMADZU AUTOGRAPH AG-10TE 引張試験機を用いて行った. Fig. 2.5 に, 引張試験機の外観を示す. 試験は, 650°C において, ひずみ速度  $4.25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  の条件で行った. ひずみ測定にはダイヤルゲージ (KYOWA PEACOCK) を用い, データロガー (KYOWA Strain Amplifier DPM-712B) を用いて記録した. 昇温はクラムシェル型炉で行い, 白金熱電対にて  $\pm 2^\circ\text{C}$  以内で制御した.

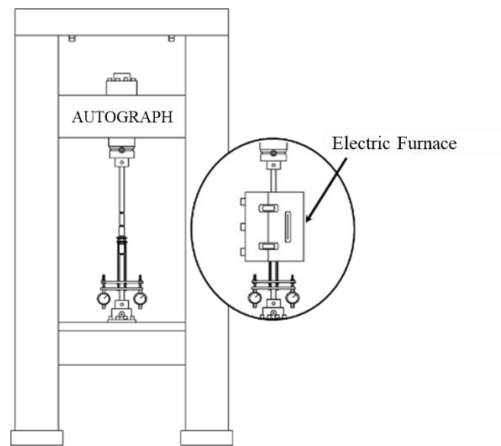


Fig. 2.5 Schematic image of AG-10TE tensile test machine.

### 2.3.2 クリープ試験 (650°C, 400 MPa)

クリープ試験は, 東進工業社製のレバー比 10:1 の定荷重型引張クリープ試験機を使用した. Fig. 2.6 に, クリープ試験機の外観を示す. 試験は, 650°C, 400 MPa, 大気雰囲気下という条件で行った. ひずみ測定にはダイヤルゲージ (KYOWA PEACOCK) を用い, Multi channel measurement system model-MMA-1R を使って記録した. 温度は Temperature Control Unit BETHEL-303 および BETHEL-4A にて調整し, 白金熱電対にて  $\pm 2^\circ\text{C}$  以内で制御した.

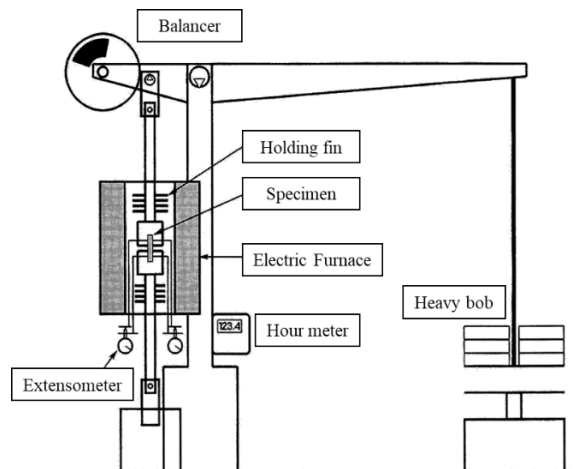


Fig. 2.6 Schematic illustration of tensile creep test machine.

## 2.4 組織観察

### 2.4.1 観察機材

組織観察には、光学顕微鏡 (Optical Microscope: OM)、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM)、後方電子散乱回折 (Electron BackScattered Diffraction: EBSD) 装置、エネルギー分散型 X 線分光器 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDS) 装置、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) を使用した。OM は OLYMPUS 社製 BX60M, SEM は日立社製 S-3700, EBSD 装置と EDS 装置は OXFORD INSTRUMENTS 社製, EBSD 解析ソフトに、同社 Channel 5, TEM は日本電子社製 JEM-3200FS を用いた。

### 2.4.2 電子線後方散乱回折法による観察

金属やセラミックスを始めとする結晶性材料は、原子や分子が 3 次元空間内に規則的に配列して構成されている。電子線後方散乱回折 (Electron BackScattered Diffraction: EBSD) 法とは、この結晶方位に基づいた組織観察法の一つであり、試料表面の 1 点に電子線を入射させると生じる反射電子回折模様、すなわち EBSP (Electron BackScattering Pattern) と呼ばれる Kikuchi 線の一つを用いて、サブミクロンレベルの結晶粒の結晶方位や相同定を行う方法である。

Fig. 2.7 に、本研究で用いる IPF map における結晶方位と色の対応、KAM map における方位差と色の対応、結晶粒界の方位別の色の定義を示す。IPF map においては、上面 (Top View: TV)、側面 (Side View: SV) どちらにおいても、積層方向に対して平行な方向から見た場合の結晶粒の向きを示している。KAM map においては、最小を  $0^\circ$ 、最大を  $5^\circ$  として局所方位差を表現した。両者ともに、Step size は  $1\ \mu\text{m}$  にて観察を行った。また結晶粒界は、方位差が  $5^\circ$  から  $15^\circ$  までを小角粒界、 $15^\circ$  以上を大角粒界と定義し、それぞれを青色と黒色で表現した。

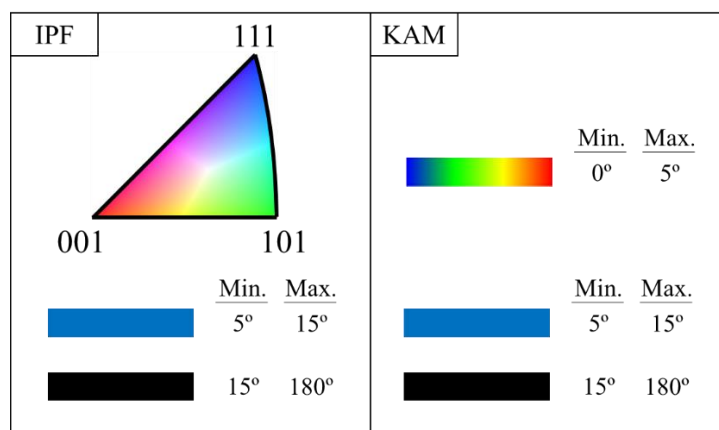


Fig. 2.7 Definition in IPF map and KAM map.

## 2.5 本研究で定義した略語

Table 2.4 に、本研究において定義した単語と、本論文にて用いた一般的な略語を示す.

Table 2.4 Defined words in this study and general abbreviations.

Classification	Defined word	detail
Observation surface	Top view	A plane perpendicular to build direction
	Side view	A plane parallel to the build direction
Cutting direction	Vertical specimen	A specimen cut out perpendicular to build direction
	Horizontal specimen	A specimen cut out parallel to build direction
Heat treatment	As-built	No heat treatment
	SHT	Solution heat treatment : 1120°C/1 h/WQ
	STA	Solution and aging heat treatment : 1120°C/1 h/WQ+718°C/8 h/FC+621°C/10 h/AC
	DA	Direct aging heat treatment : 718°C/8 h/FC+621°C/10 h/AC
	SR***	Stress relief heat treatment : ***°C/1 h/AC
General abbreviation	OM	Optical Microscope
	SEM	Scanning Electron Microscope
	SE	Secondary Electron
	EBSD	Electron Back Scattered Diffraction
	IPF	Inverse Pole Figure
	KAM	Kernel Average Misorientation
	TEM	Transmission Electron Microscope



### 3. 実験結果

#### 3.1 強度試験

##### 3.1.1 高温引張試験（650°C）

Fig. 3.1 に、高温引張試験の結果を示す。As-built 材, SHT 材, STA 材, DA 材に加えて, 3.2.1 (d)にて述べる組織的な特異性から, SR870 材と SR970 材を選定した。また As-built 材においてのみ, 垂直材と水平材を試験し, その異方性を調べた。

強度においては, 熱処理に関わらず, SLM 材が Cast 材（従来材）と比べて大きな値となった。特に STA 材と DA 材は As-built 材を上回っており, これは時効処理中に生じる強化相の析出に起因する結果であると思われる[69]。As-built 材と比較して強度の低下した SHT 材と SR870 材, SR970 材においては組織が軟化していると思われるが, その低下の度合いは, 熱処理温度の高さに比例していた。一方延性においては, SLM 材が Cast 材と比べて約 0.5 倍と大きく劣る結果となった。SLM 材内においては, STA 材と DA 材が, As-built 材と比べて延性が低下しているが, その他の条件の試料では, 延性の大きな変化は確認できなかった。また, As-built 材の水平材は, 垂直材に比べ, 延性が低下している。この異方性は, SLM 材においては一般的な現象[70][71][72]であり, 積層方向に沿って伸長した微視組織に起因していると考えられる。

これらの結果より, 0.2%耐力が 400 MPa に達していない SHT 材と Cast 材は, クリープ試験（650°C, 400 MPa）を行う対象から除外した。

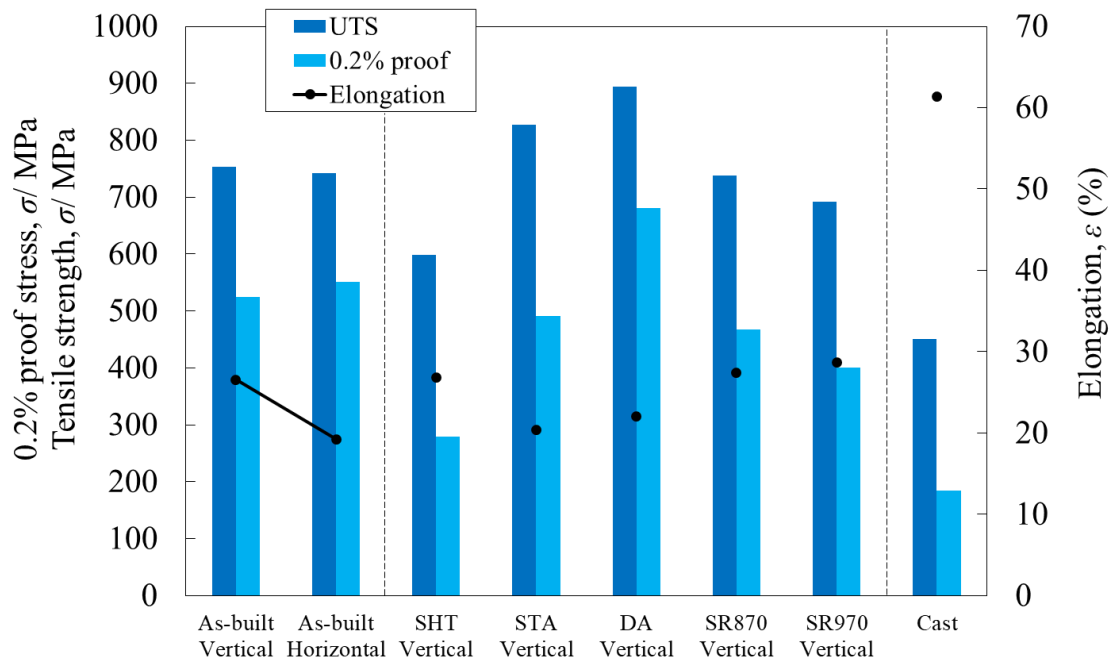


Fig. 3.1 Tensile properties at 650°C.

### 3.1.2 クリープ試験 (650°C, 400 MPa)

Fig. 3.2 に、熱処理別のクリープひずみ曲線を示す。全ての試料において、0.5%程度の瞬間ひずみが生じた後にクリープ変形が生じるという典型的な回復律速のクリープ挙動を示した。As-built 材と比較すると、DA 材と SR870 材において、クリープ寿命の増加が見られる。特に SR870 材は顕著で、寿命は 1.7 倍程度に増加していた。一方、SR970 材と STA 材においては、寿命の低下が見られた。特に STA 材についてはクリープ寿命が 6 h と、非常に顕著な特性の低下が見られる。また Fig. 3.3 に、熱処理別のクリープひずみ速度曲線を示す。最小クリープ速度に関して、As-built 材、DA 材、SR870 材、SR970 材においては若干の違いは存在するものの、有意な差は見られなかった。STA 材に関しては顕著な最小クリープ速度の増加が見られる。SLM 材において、STA 処理は不適格であると考えられる。

Fig. 3.4 に、切出し方位別のクリープひずみ曲線を示す。切出し方位の違いで比較した場合、水平材は垂直材に比べてクリープ寿命が顕著に低下していることが分かる。また Fig. 3.5 に、切出し方位別のクリープひずみ速度曲線を示す。こちらの図においても水平材の最小クリープ速度は大きく、SLM 材には、垂直材と水平材間で大きな異方性があることが確認された。

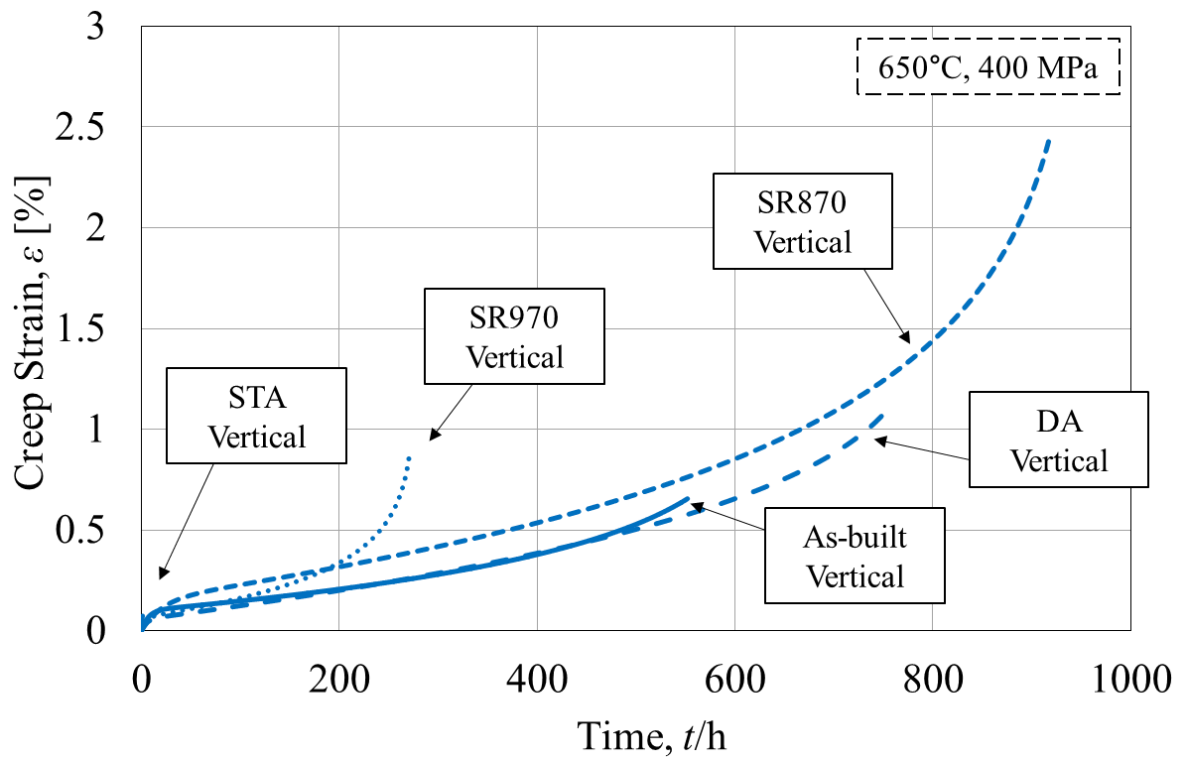


Fig. 3.2 Creep strain-time curves of heat treated specimens (only vertical samples).

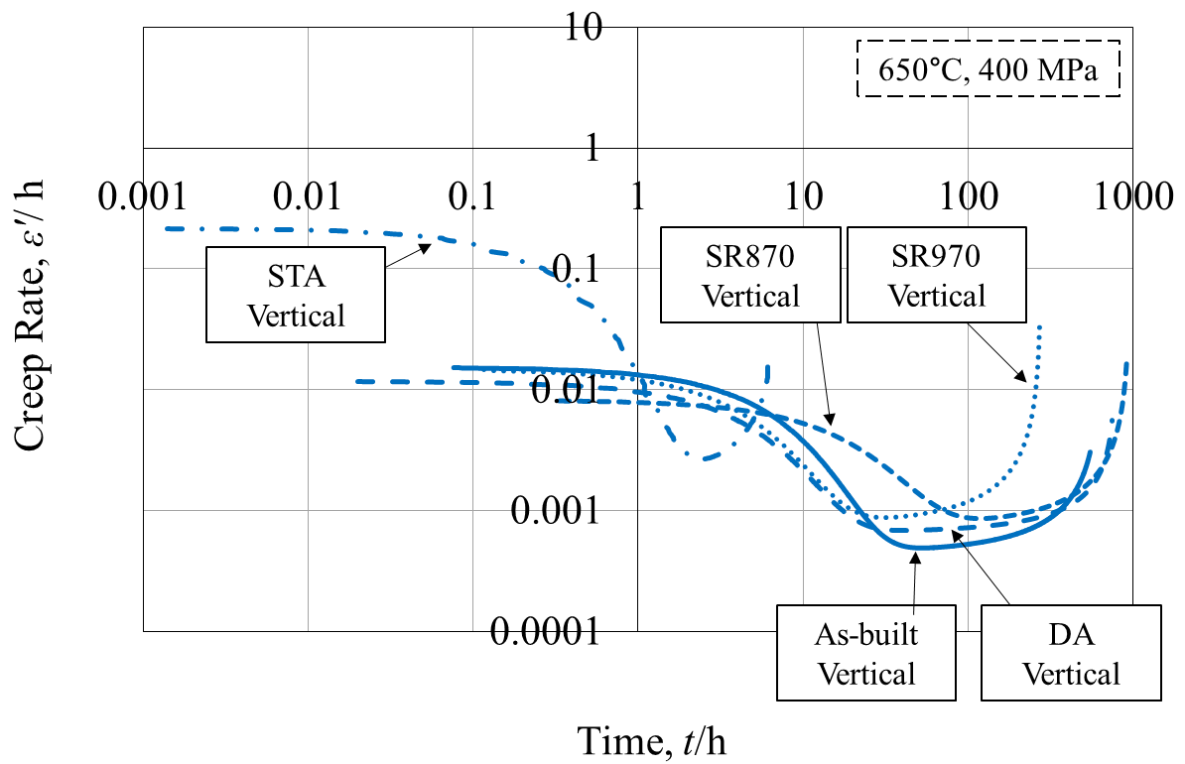


Fig. 3.3 Creep strain rate-time curves of heat treated specimens (only vertical samples).

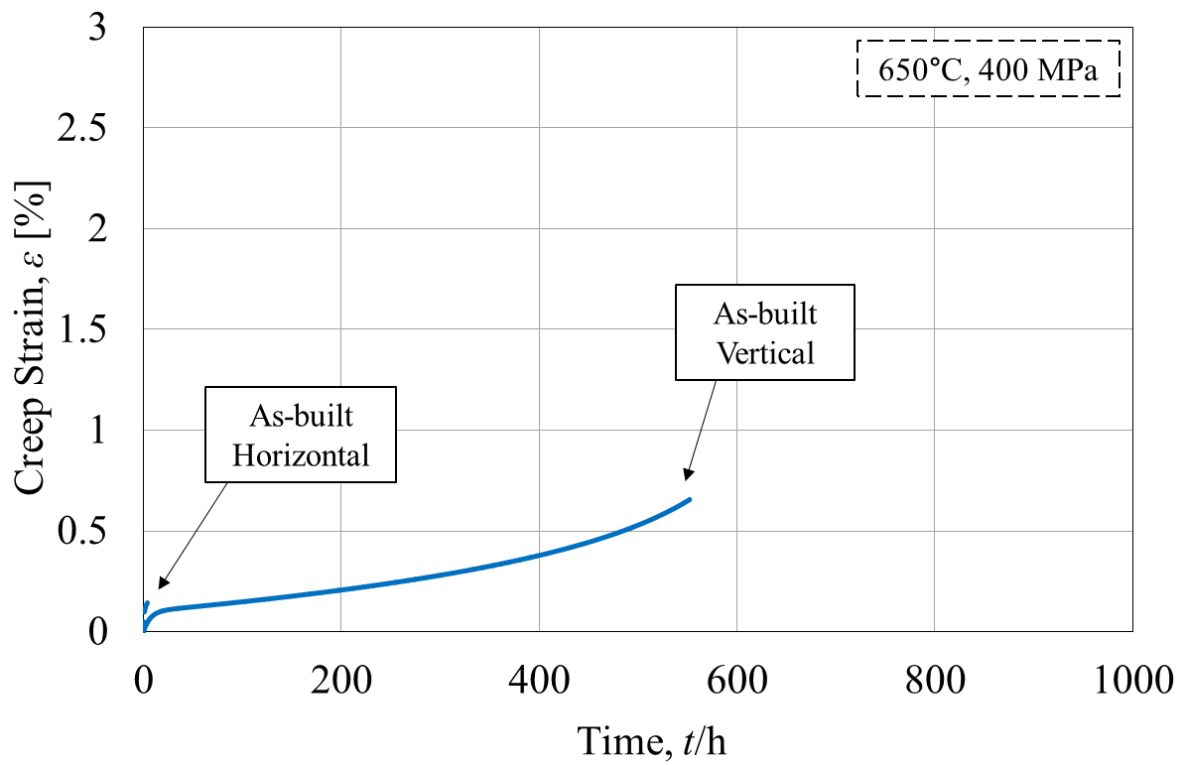


Fig. 3.4 Creep strain-time curves of cutting direction (only As-built samples).

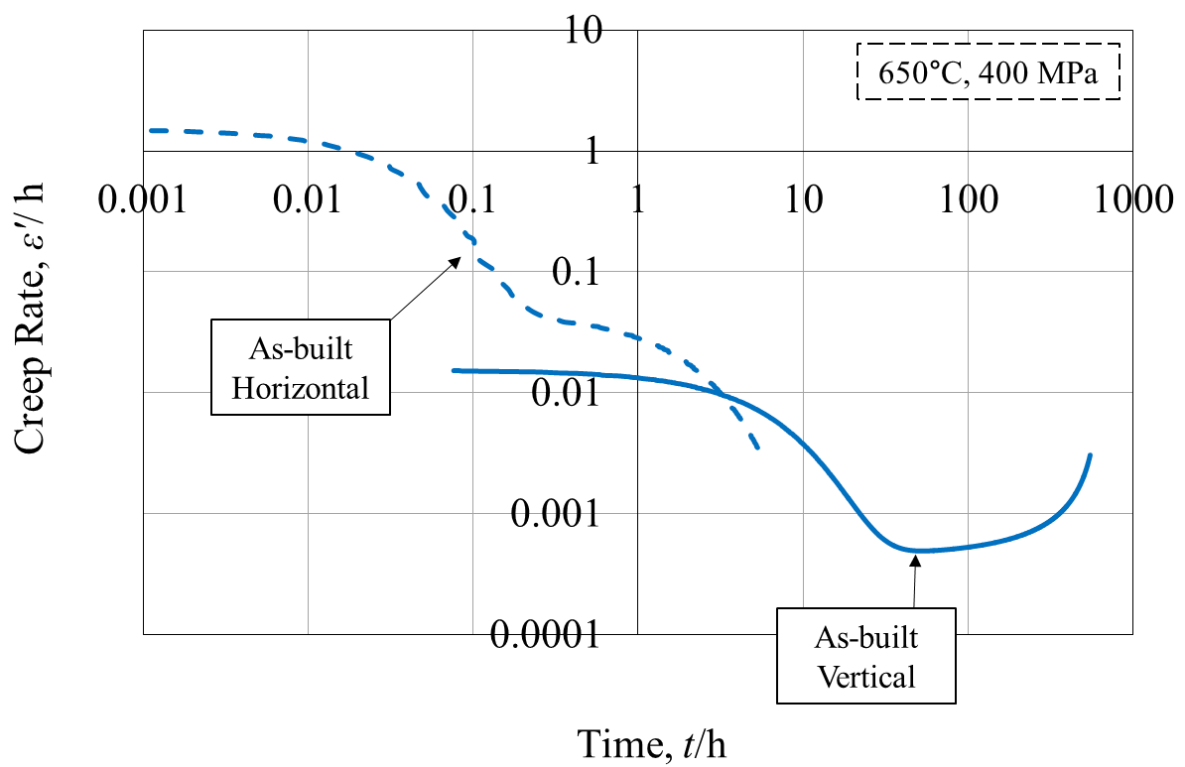


Fig. 3.5 Creep strain rate-time curves of cutting direction (only As-built samples).

## 3.2 組織観察

### 3.2.1 クリープ試験前

#### 3.2.1 (a) As-built 材

Fig. 3.6 に、電解エッチングを施した As-built 材の上面と側面の光学顕微鏡（Optical Microscope: OM）像を示す。上面ではレーザ痕が観察され、層ごとに走査方向が  $90^\circ$  回転していることが確認できる。またレーザ痕の間隔は  $120\ \mu\text{m}$  程度であり、多くの研究で用いられているパラメータと近い[73][74]。側面では、レーザによって熔融凝固し形成した熔融池、および熔融池境界（Molten Pool Boundary: MPB）が観察された。レーザは、紙面に対して垂直な走査と平行な走査を交互に行うため、2 層ごとに同じ組織が繰り返される規則的なビード形状をしている。また、観察面によらずデンドライトの形成も確認された。この時、熔融池中心に向かってデンドライトが成長していた。

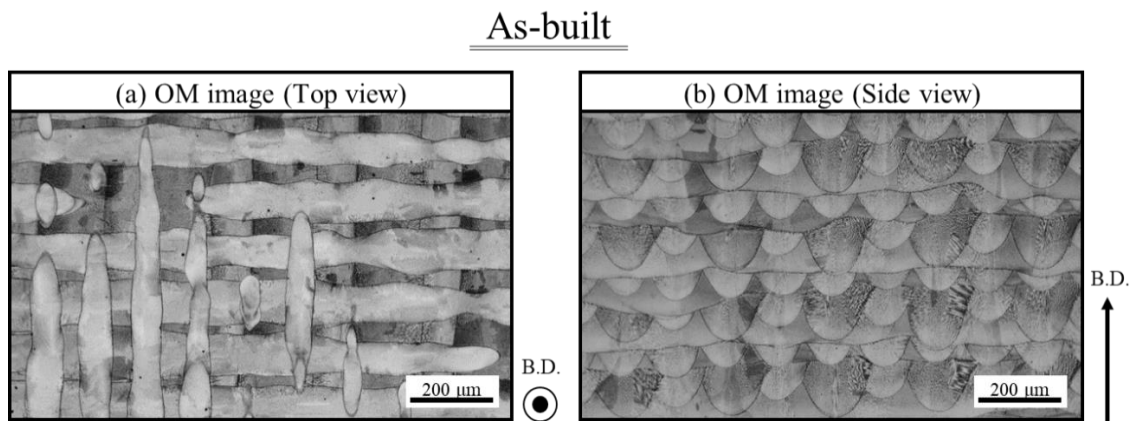


Fig. 3.6 Optical micrographs of (a)Top view and (b)Side view of As-built.

Fig. 3.7 に As-built 材の上面の(a)IPF map と(b)KAM map, (c)低倍率と(d)高倍率の 2 次電子（Secondary Electron: SE）像を示し、Fig. 3.8 に As-built 材の側面の(a)IPF map と(b)KAM map, (c)低倍率と(d)高倍率の SE 像を示す。上面では、OM 像と同様にレーザの走査痕が見られ、 $\langle 001 \rangle$  方位を向いた細粒と、主に  $\langle 101 \rangle$  方位を向いた粗粒から成る混粒組織を有していた。また側面からは、ビーム入射方向（積層方向）に長手方向を持った柱状粒を形成していることが分かる。この時、上面、側面の両者において、 $\langle 001 \rangle$  方位を向いた粒が  $120\ \mu\text{m}$  程度の間隔で並んでおり、これは OM 像の熔融池の間隔に一致していた。FCC の優先成長方向は  $[001]$  方位であるため、 $\langle 001 \rangle$  方位を向けた粒がある箇所は、レーザによる熱流方向と積層方向が一致する場所である熔融池の中央部分であると推測できる。同様に、 $\langle 101 \rangle$  方位を向けた粒のある箇所は、熱流方向と積層方向が約  $45^\circ$  の角度を持つ場所である熔融池の端部であると考えられる。また SE 像からは、OM 像よりも明瞭にデンドライト組織を観察できる。

また、OM 像で見られる熔融池の溶け込み深さと、IPF map で見られる結晶粒の大きさから、粒は MPB を超えて成長していることが分かる。この As-built 材における組織形成の機構については、4.1 章にて詳しく考察する。



### As-built

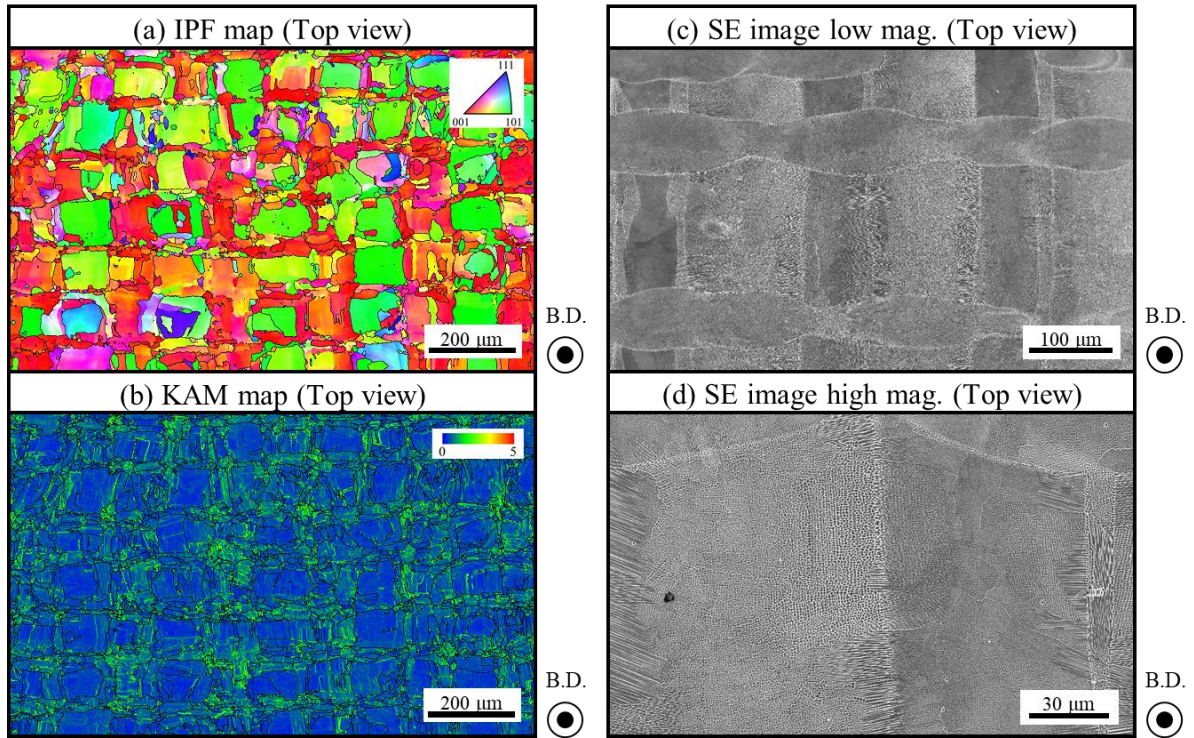


Fig. 3.7 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images of As-built (Top view).

### As-built

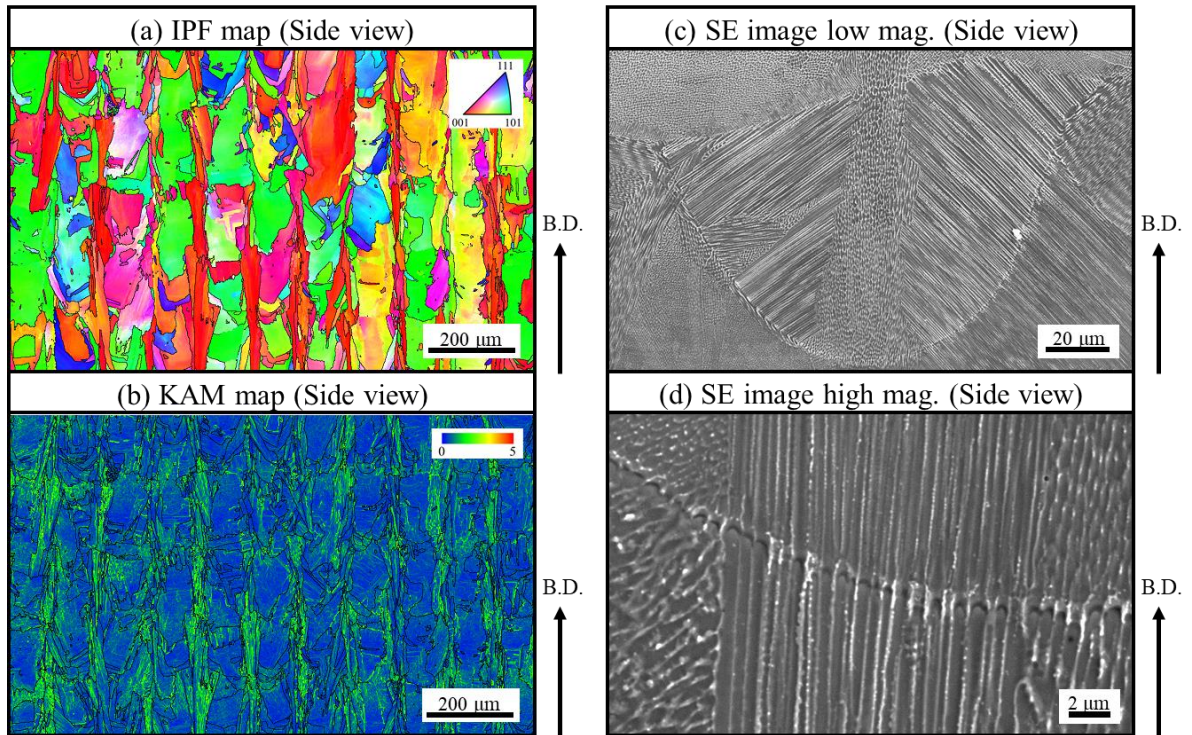


Fig. 3.8 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images of As-built (Side view).



Fig. 3.9 に, As-built 材の(a)低倍率と(b)高倍率の HAADF-STEM 像と, (c)(d)EDS 元素分析の結果を示す. 微細な析出物が一行に並んでおり, またその析出物の列に沿って高い密度の転位が存在している. これらは互いに絡み合い, 転位壁に沿った細長いセルを形成している. また EDS-1 より, このセルの境界に沿ってアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が形成, および Nb と Mo が偏析していた. さらに EDS-2 から, Mo の偏析により, セル境界に沿って Laves 相が析出していることが分かる. この Laves 相は中心に Al が存在しており, アルミナを核として形成している可能性がある.

上記の細長いセルは, デンドライト組織によって形成されていることが考えられる. 1.4 章に示したように, デンドライトは凝固過程において, 液相が過冷却状態となった際に生じる組織である. そのコア部分では低融点元素 (Ni, Cr) が先んじて凝固し, 高融点元素 (Mo, Nb) がコアとコアの間 (デンドライト間) に取り残されることで偏析が生じる. また, 熱流方向に対して FCC の優先成長方向である [001] 方位を向け成長するが, SLM ではレーザーの中心に向かって成長する以上, 場所ごとの成長方向にわずかなずれがあることが考えられる. そのため各セルにおいて非常に小さな方位差が生じ (Fig. 3.10), 亜結晶粒界にて転位が発生したために, セルに沿った転位壁が形成されたのだと思われる.

また, この微細な析出物と転位の堆積は, 転位の切合いや固着によって転位の運動を阻害することで, 材料の強度を向上させる要素である. これより, SLM における強度の向上は, 転位強化, 析出強化, 結晶粒微細強化に起因するものであると考えられる.

### As-built

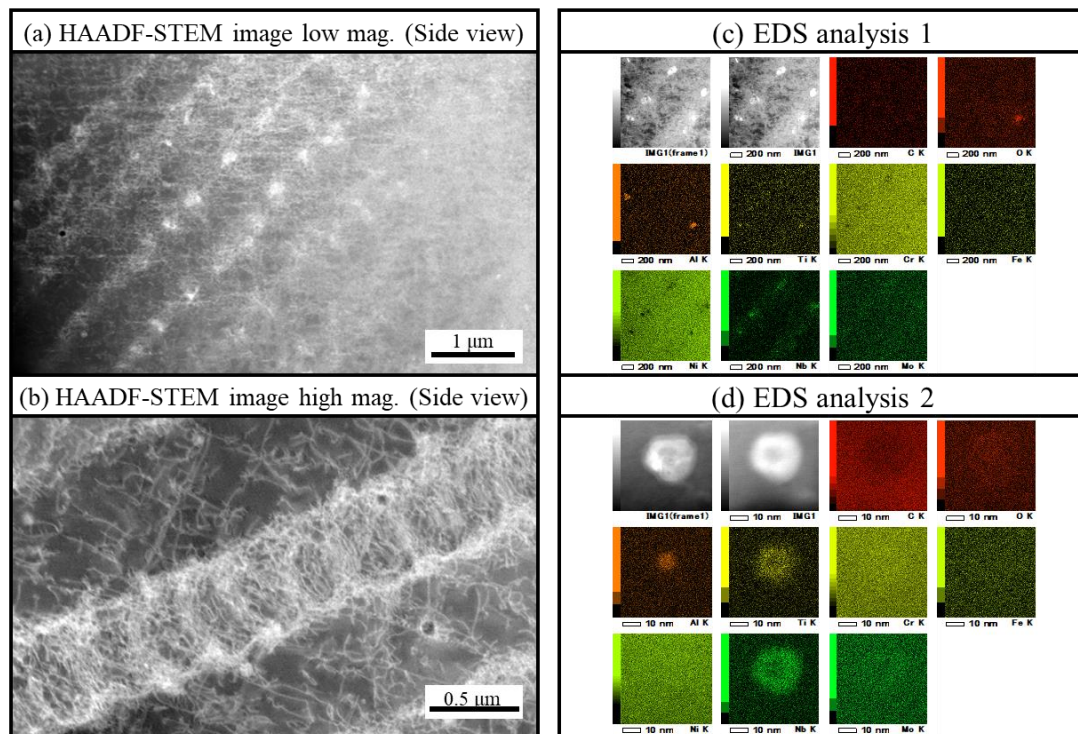


Fig. 3.9 (a)Low and (b)high magnified HAADF-STEM images and (c),(d)EDS analysis of As-built.

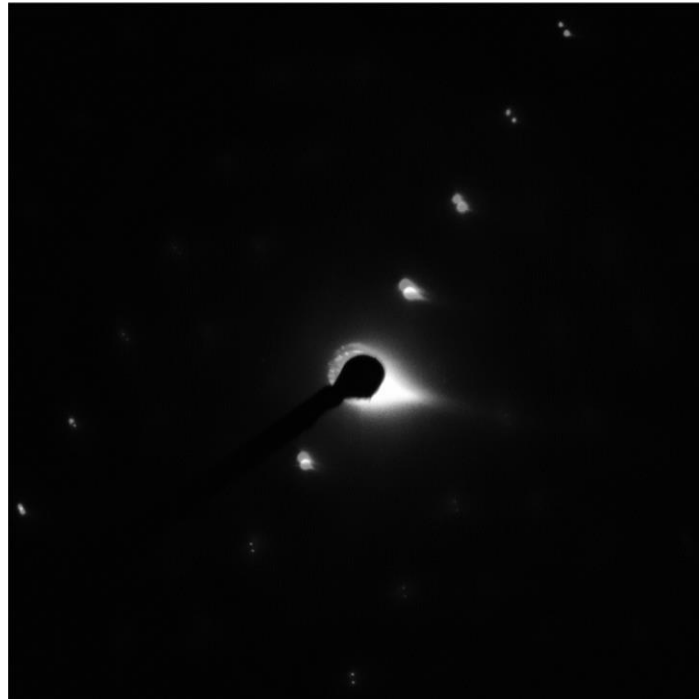


Fig. 3.10 Superimposition of lattice images of adjacent cells.

### 3.2.1 (b) SHT 材, STA 材

ここからは、各試料の側面を中心に検討行う。Fig. 3.11 に、SHT 材の側面の(a)IPF map と (b)KAM map, (c)低倍率と(d)高倍率の SE 像を示す。IPF map と KAM map より、溶体化処理の結果、組織は、焼き鈍し双晶を伴った再結晶化を起こし、等軸粒となることが分かる。再結晶後にも関わらず、一部にひずみが残留していることは、再結晶が不完全であることを示していると考えられる。また SE 像より、SHT 材において生じた析出物は、粒界や双晶面に関係なく、全面に形成していることが分かった。EDS の結果、これらの析出物は MC 炭化物であった。水冷による急速冷却の結果、高エネルギーの析出サイトと無関係に形成した結果であると考えられる。

Fig. 3.12 に、STA 材の側面の(a)IPF map と (b)KAM map, (c)低倍率と(d)高倍率の SE 像を示す。STA 材は、SHT 材と同様に再結晶化している。SHT 材と比較して粒径の変化が生じていないことから、時効処理は粒径に影響しない。SE 像からは、STA 材では粒界と双晶面に針状の析出物が形成していることが分かる。EDS の結果、この析出物は  $\text{Ni}_3\text{Nb}-\delta$  相であった。溶体化処理により固溶した Nb が、時効処理においてエネルギーレベルの高い粒界や双晶面を析出サイトとして  $\delta$  相を形成したと考えられる。



## SHT

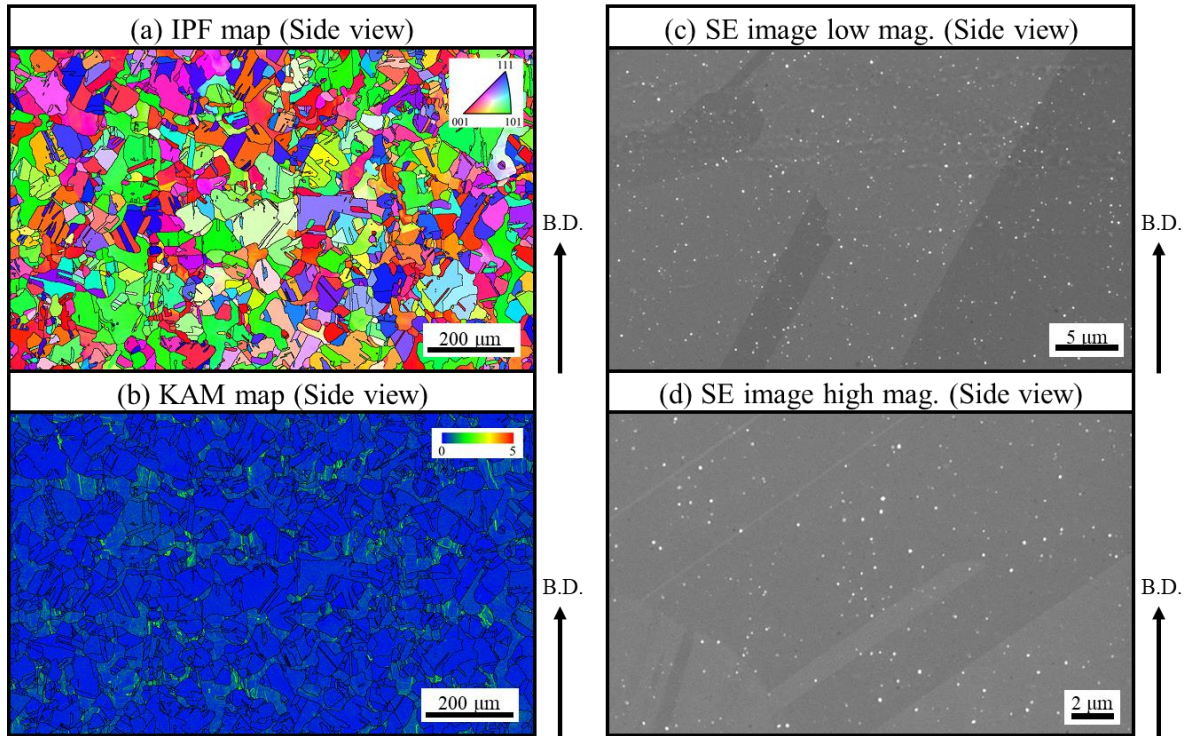


Fig. 3.11 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images of SHT (Side view).

## STA

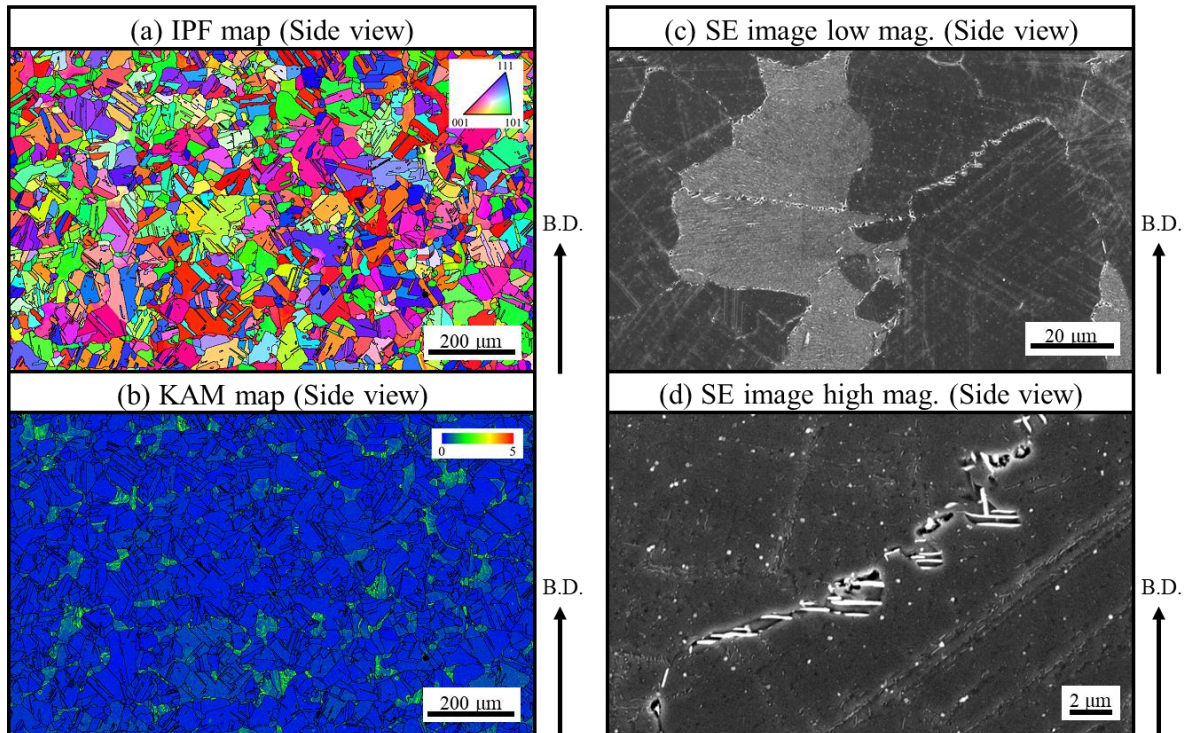


Fig. 3.12 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images of STA (Side view).



### 3.2.1 (c) DA 材

Fig. 3.13 に, DA 材の側面の(a)IPF map と(b)KAM map, (c)低倍率と(d)高倍率の SE 像を示す. DA 材では, SHT 材や STA 材のような再結晶化は見られなかった. 本研究で用いた時効処理の温度は, 再結晶温度に達していないと思われる. IPF map と KAM map においても, As-built 材と比較して大きな変化は見られなかった. 低倍率の SE 像からも, As-built 材と同様の明瞭なデンドライト組織が確認できる. しかし, 高倍率の SE 像を見てみると, As-built 材において微細かつ微量であったデンドライト間析出物である Laves 相が, DA 材ではより粗大かつ多量に存在していることが分かった. 転位壁の存在によって高エネルギー状態となっていること, および Mo が偏析していることにより, デンドライト間における Laves 相の析出が促進されたと考えられる. この Laves 相の析出および粗大化によってデンドライト間に偏析した Nb と Mo が消費され, デンドライト界面の連続性が途絶えた結果, デンドライト界面におけるき裂の進展が抑制され, クリープ特性が向上した可能性がある.

## DA

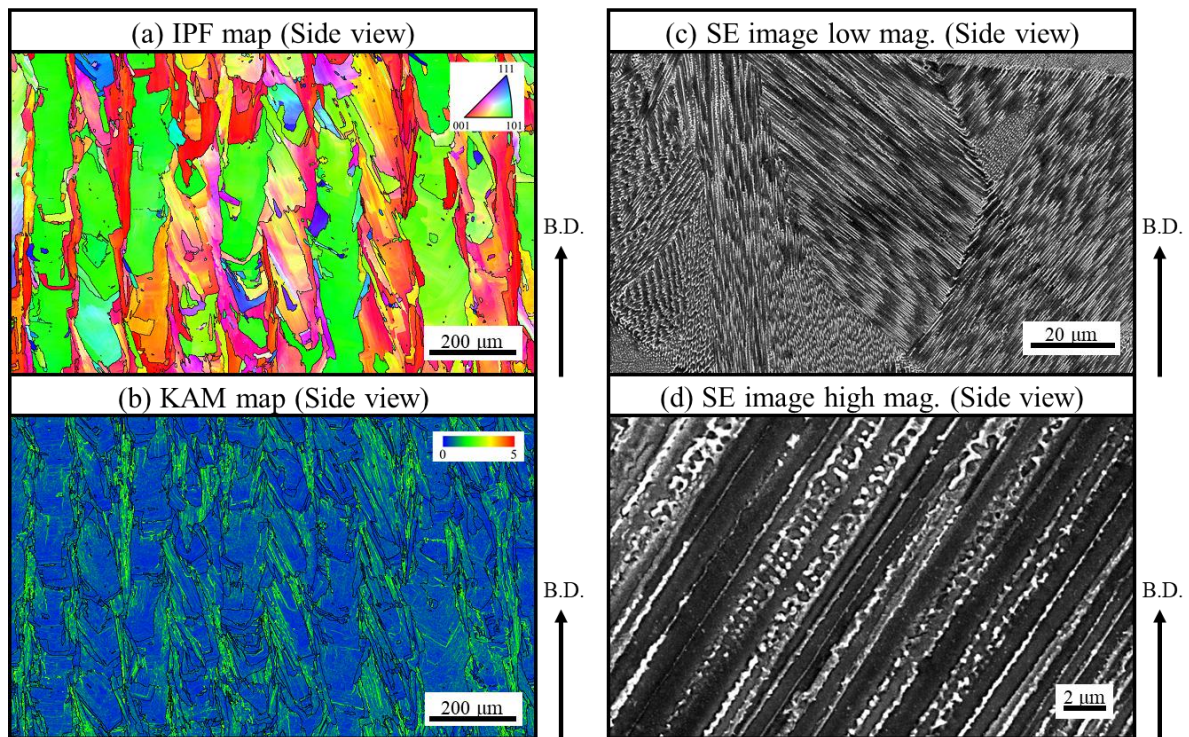


Fig. 3.13 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images of DA (Side view).

Fig. 3.14 に, DA 材の(a)低倍率と(b)高倍率の HAADF-STEM 像と, (c)(d)EDS 元素分析の結果を示す. As-built 材と同様のセル間に沿った析出物と, より明瞭な転位壁が観察された. 転位密度はデンドライトコアにおいては減少しており, これは熱処理中の回復によって転位がデンドライト間の転位壁にまで移動したためであると考えられる. Nb と Mo の偏析も残留しており, 時効処理でデンドライト組織が消失することはなかった. また SE 像での Laves 相の増加と同様に, デンドライト間において多量の Laves 相が見られた. 新たに針状の析出物も形成しており, EDS-2 より  $\delta$  相であることが分かった. DA 材においても As-built 材と同様に,  $\gamma''$  相は観察されなかった.

## DA

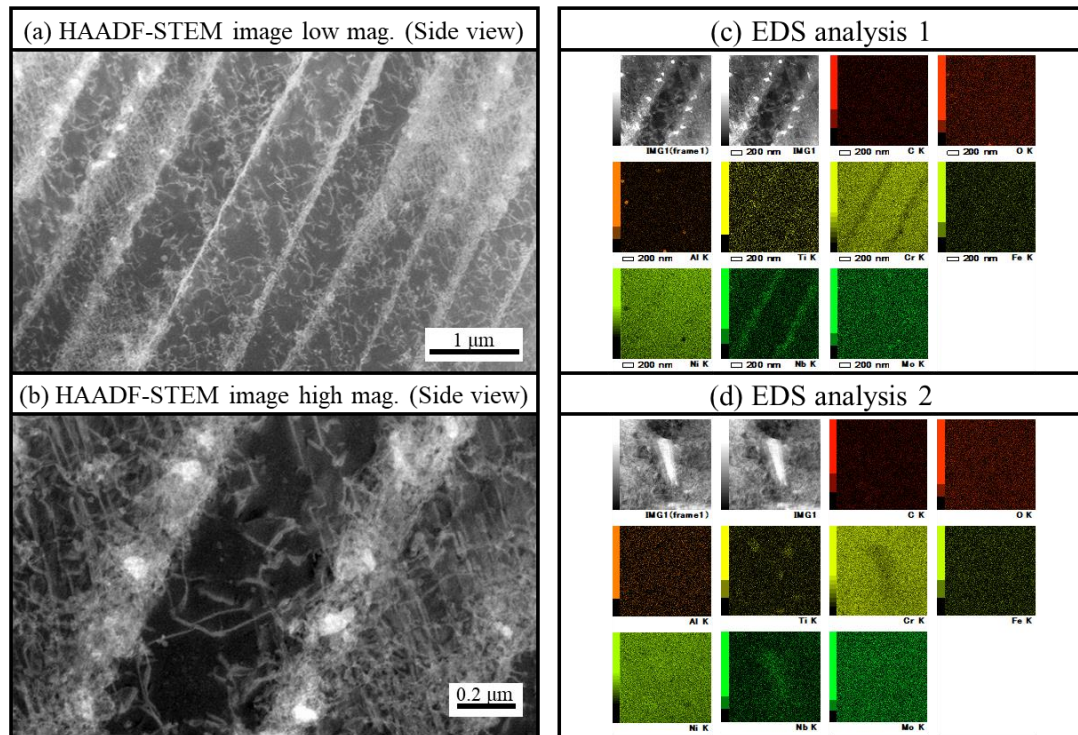


Fig. 3.14 (a)Low and (b)high magnified HAADF-STEM images and (c),(d)EDS analysis of DA.

### 3.2.1 (d) SR 材 (870, 950, 970, 980, 1000, 1050)

Figs. 3.15-3.20 に, SR 材の側面の(a)IPF map と(b)KAM map, (c)低倍率と(d)高倍率の SE 像を示す. 順に, SR870 材, SR950 材, SR970 材, SR980 材, SR1000 材, SR1050 材である. まず IPF map と KAM map を見ると, SR870 材, SR950 材, SR970 材に関しては, As-built 材と同様の組織が確認できた. 一方, SR980 材, SR1000 材, SR1050 材に関しては, 一部にひずみの全く入っていない再結晶粒が見られる. 特に SR980 材では細長い柱状粒がある場所において, 再結晶粒が確認できた. この地点は As-built 材の段階でひずみが多く導入されていた場所であり, そのひずみエネルギーが核形成をより容易にしたため最も早い段階で再結晶粒が生じたのだと考えられる. 温度が高くなるにつれ再結晶粒の割合も増えており, SR1050 材が最も再結晶化が進んでいる. このことから, 本研究で用いた試料では, SR970 材と SR980 材の間に再結晶の臨界温度が存在すると考えられる.

また SE 像を見ると, SR870 材と SR950 材においてのみ, 針状の析出物が見られる. 特に SR870 材は, 針状析出物によって MPB が確認できるほど多量に析出していた. EDS の結果, この析出物は  $\delta$  相であった.  $\delta$  相は Nb を含む析出相であるため, As-built 材において Nb が偏析しているデンドライト間にて析出したものと考えられる. SR950 材では, 粒界のみにて析出が見られ, またその大きさは SR870 材よりも粗大であった. 熱処理によりデンドライト間の偏析は固溶したものの, 母相中で Nb がより多量に拡散し, エネルギーレベルの高い粒界を析出サイトとしてより粗大な  $\delta$  相が形成したためであると考えられる. 一方 SR970 材から SR1050 材では, 針状析出物の形成は見られず, 球状の析出物が見られた. EDS の結果, これらの析出物は MC 炭化物であった. デンドライト間の偏析は完全に消失しており, また  $\delta$  相も確認されなかった. このことから, 本研究で用いた試料では, SR950 材と SR970 材の間に  $\delta$ -solvus 温度が存在すると考えられる.

上記の通り, SR970 材は, 再結晶化しておらず,  $\delta$  相が析出しない試料である. STA 材のクリープ試験結果から, 再結晶化はクリープ特性を低下させる要因であると考え, 再結晶化せず, かつ  $\delta$  相を析出しない熱処理ということで, SR970 材をクリープ試験を行う試料として追加選定した. また, SR870 材が有する特異な組織から, こちらもクリープ試験を行う試料として追加選定した. これらの試料における  $\delta$  相の析出に関する考察とクリープ特性に関する考察は, それぞれ 4.2 章と 4.3 章で行う.



### SR870

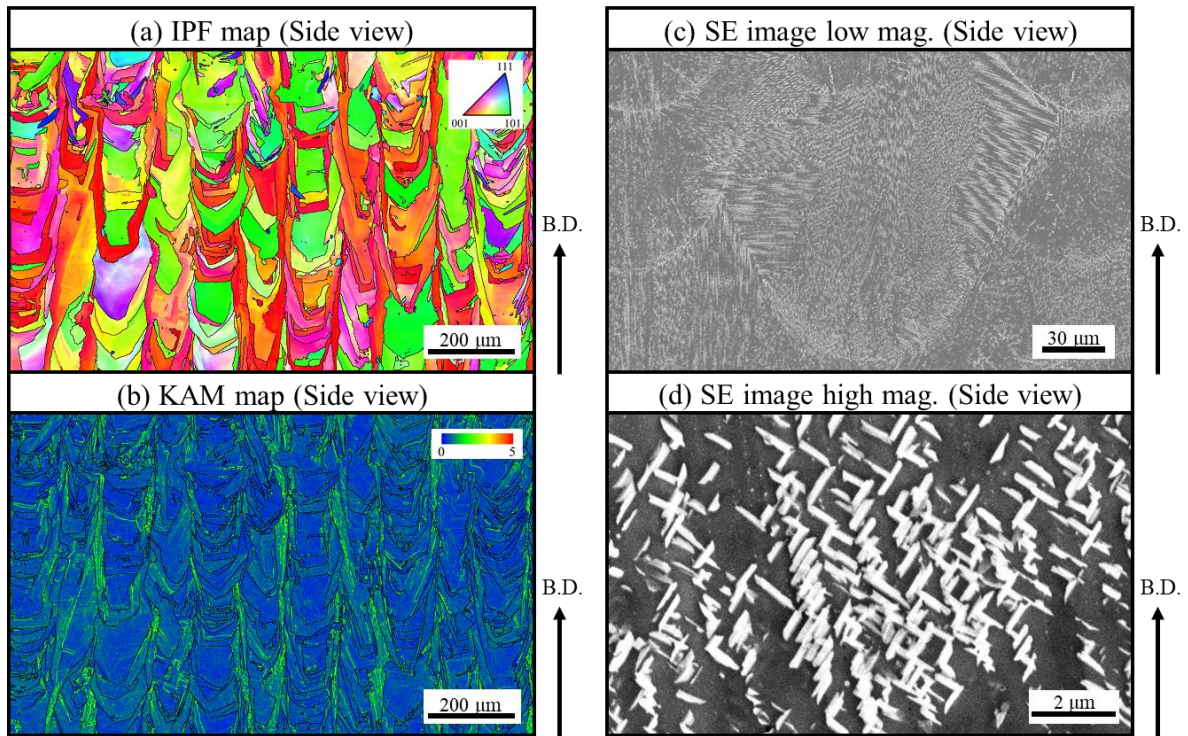


Fig. 3.15 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images of SR870 (Side view).

### SR950

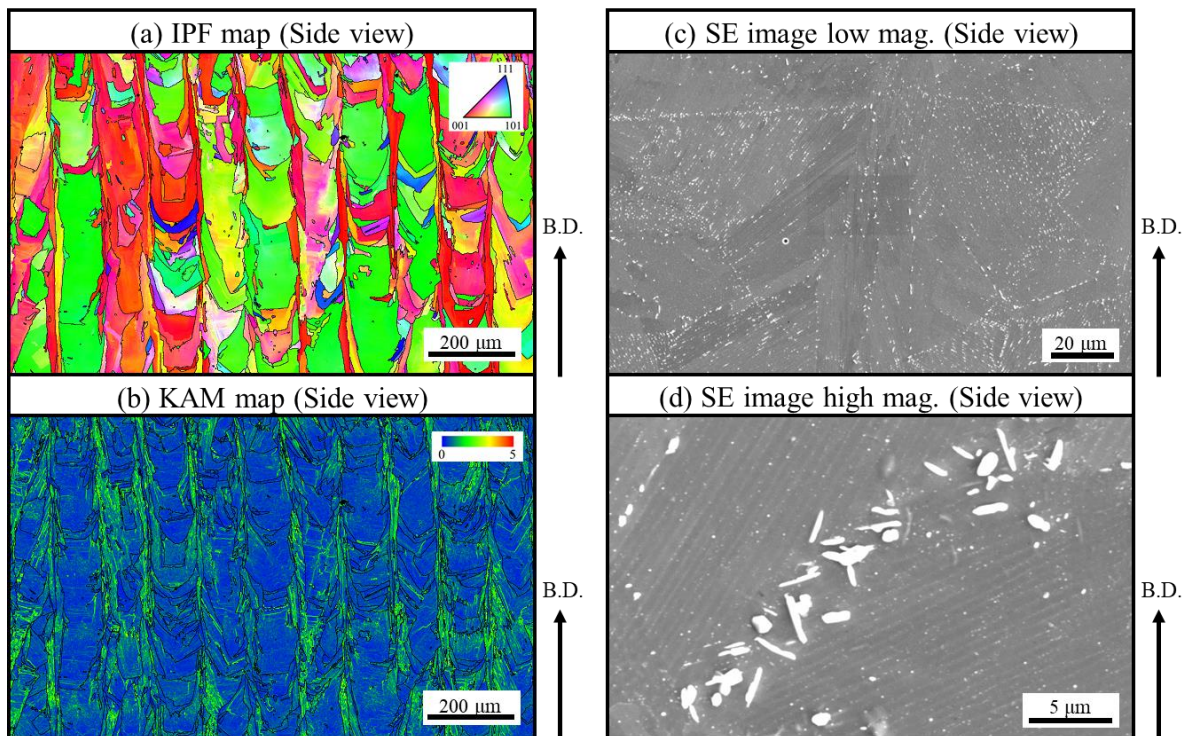


Fig. 3.16 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images of SR950 (Side view).



## SR970

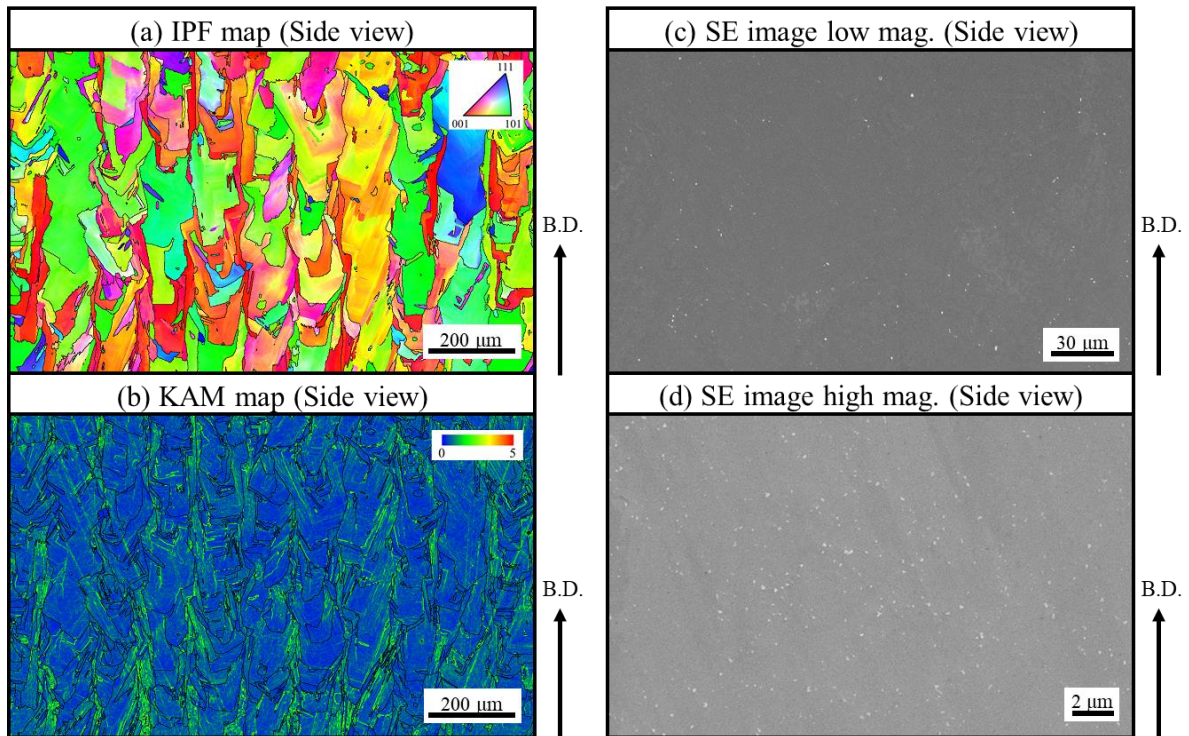


Fig. 3.17 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images of SR970 (Side view).

## SR980

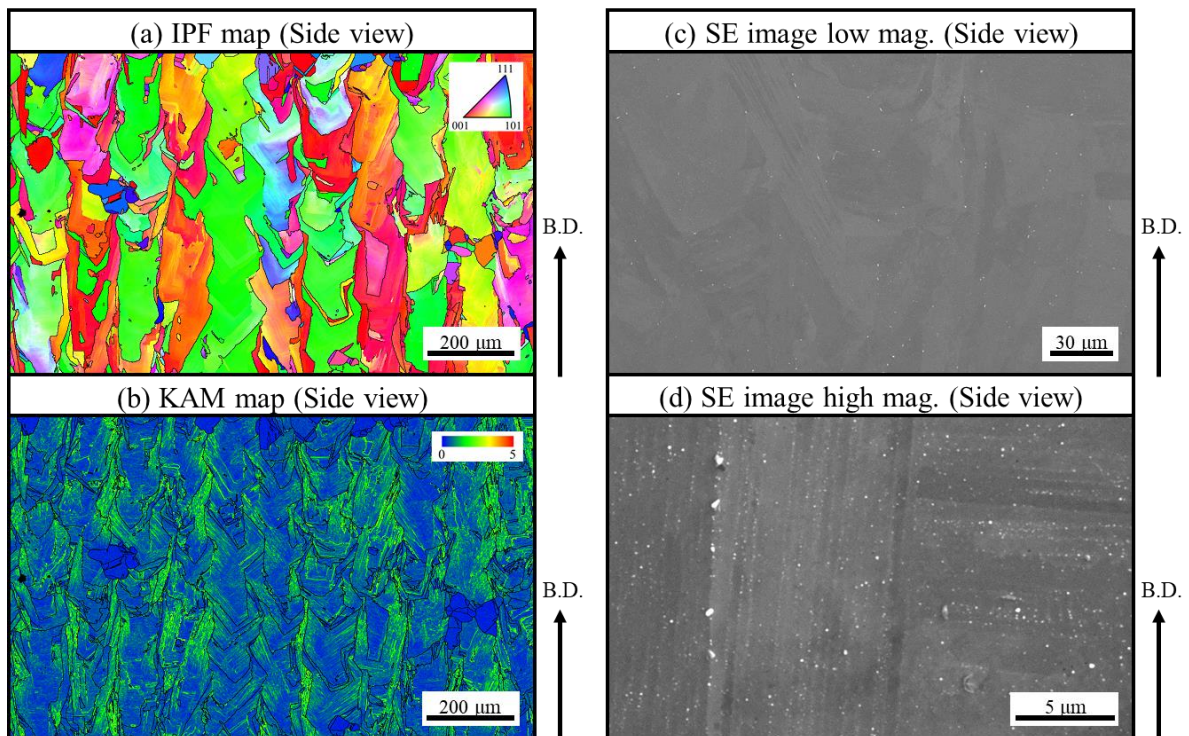


Fig. 3.18 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images of SR980 (Side view).



### SR1000

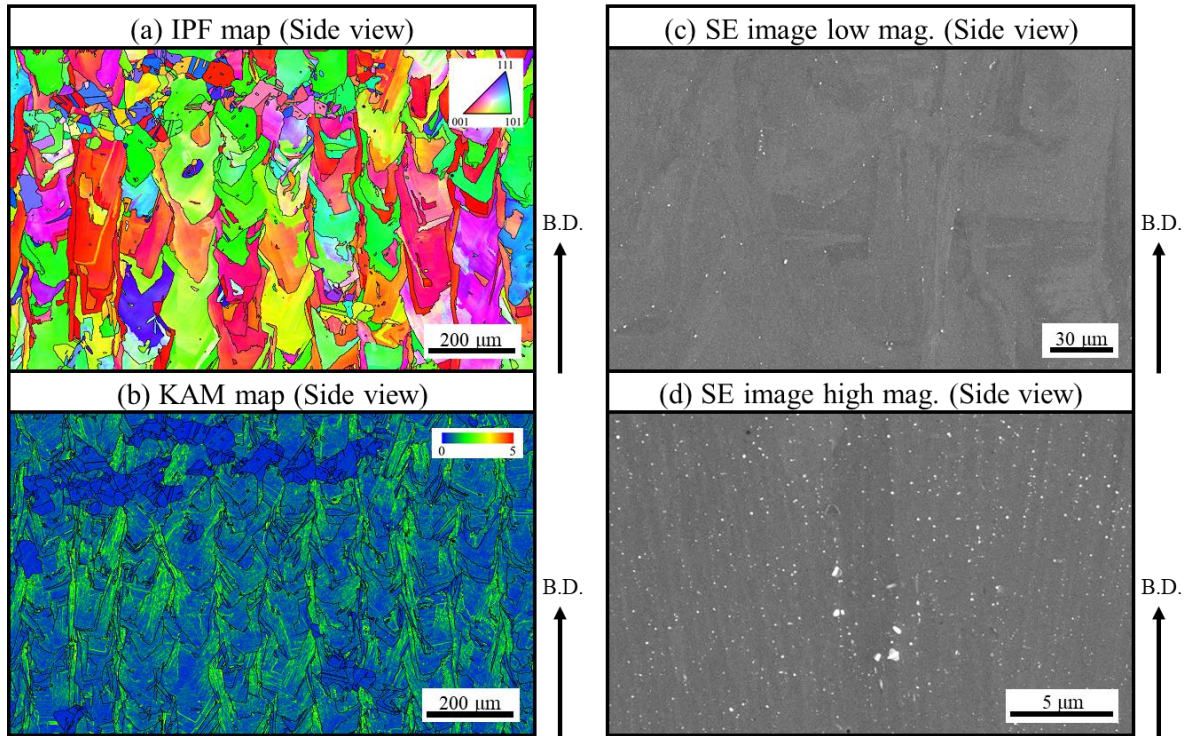


Fig. 3.19 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images of SR1000 (Side view).

### SR1050

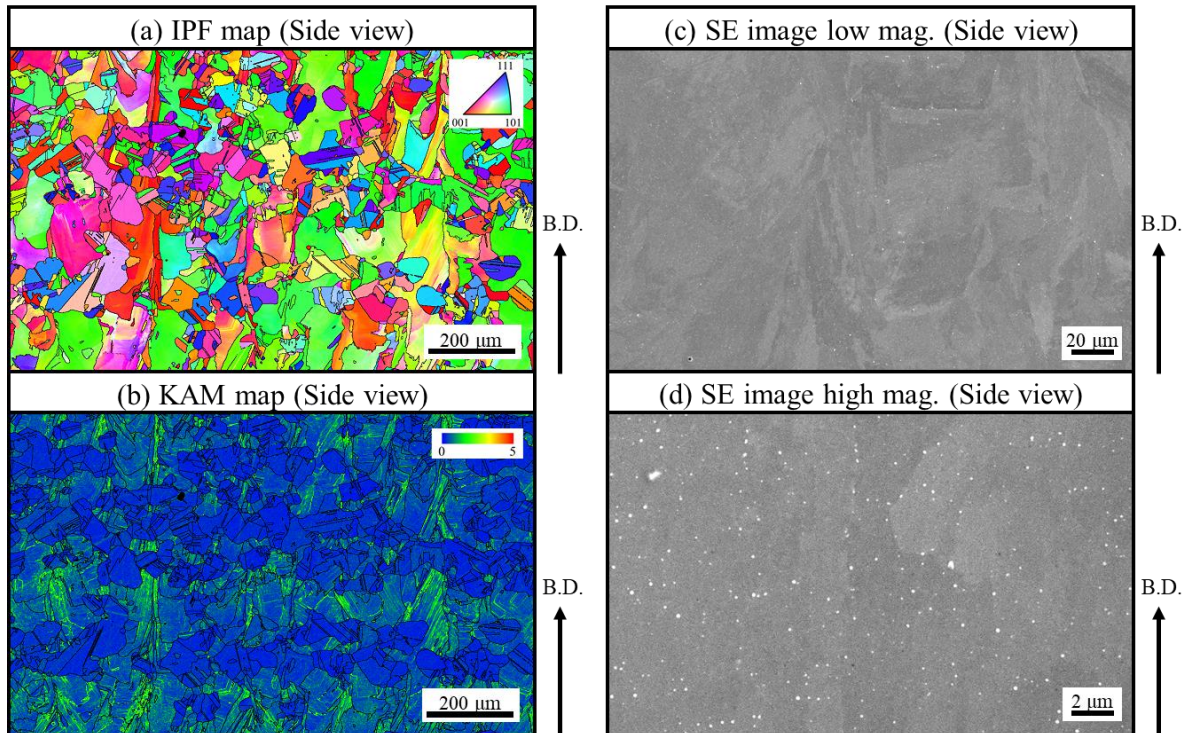


Fig. 3.20 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images of SR1050 (Side view).

### 3.2.2 クリープ試験後

#### 3.2.2 (a) As-built 材（垂直，水平）

Fig. 3.21 に、クリープ後の As-built-垂直材における側面の(a)IPF map と(b)KAM map, (c)低倍率と(d)高倍率の SE 像, および(e)低倍率と(f)高倍率の破面を示す. IPF map より, 破断部は規則的な凹凸を持った形状をしており,  $\langle 001 \rangle$  方位を有していた組織が凸部,  $\langle 101 \rangle$  方位を有していた組織が凹部になっていることが分かる. また凹部は, その中央でほぼ  $90^\circ$  の角度を持って割れていることも分かった. Fig. 3.6 と Fig. 3.8 より, 凸部はレーザ中心, 凹部はレーザ端部であり, デンドライト界面に沿った粒界で破壊していることが推測できるが, 詳細は 4.1 章で述べる.

ここで低倍率の SE 像を見てみると, 破断部および破面近傍においては, 引張方向に対して垂直に近いデンドライト界面に沿って割れが発生していることが分かった. デンドライトは, 高温において界面の接合力が低下する組織であり, 破断部からもデンドライト界面が割れの起点となっていることは明白である. さらに, 高倍率の SE 像からは, 粒界に沿って  $\delta$  相が多数析出していることが確認できた. 粒界には, 粒界エネルギーのみならず, 回復により集合した転位による大きなひずみエネルギーが導入されているため,  $\delta$  相がより析出しやすいのだと思われる. また  $\delta$  相は機械的変形によるひずみによっても析出速度を増大させることが知られており, クリープ変形中の粒界に加わる応力が  $\delta$  相形成を促進した可能性も考えられる[26].  $\delta$  相もまた, 高温においてその界面が脆化するため, 破壊の起点になりやすいことが知られている. しかし  $\delta$  相が粒界に析出することでクリープ特性が向上するという報告もあるため[75], 一概に悪影響を及ぼしたとは言えない. FCC におけるデンドライトは, 熱流方向に FCC の優先成長方向である  $[001]$  方位を向けるという特性から, デンドライトの成長方向が違う場合, 粒界となることが多い. 今回  $\delta$  相が析出した粒界は, デンドライト界面でもあると推測できるため, デンドライト組織と粒界, および  $\delta$  相のどちらの影響が支配的であるかは断定できない. また破面を見てみると, IPF map や SE 像と同様に, デンドライト界面での脆性的な破壊が確認できる. 特に高倍率の破面からは, 明瞭な筋状のデンドライト組織が見られた.

Fig. 3.22 に、クリープ後の As-built-水平材における側面の(a)IPF map と(b)KAM map, (c)低倍率と(d)高倍率の SE 像, および(e)低倍率と(f)高倍率の破面を示す. IPF map より, 破断部は引張方向に垂直な粒界であることが分かる. 上記の通り, デンドライトで構成された組織における粒界は, デンドライト界面でもあるため, 高温環境下において脆化することが考えられる. 引張方向と垂直な粒界（デンドライト界面）にて発生したき裂は, その粒界を伝って容易く進展し破断に至るため, 水平材のクリープ特性が顕著に低下したのだと思われる. これは, 一方向凝固材の水平材のクリープ特性が非常に低いと同様の機構である[76]. また, 破面からも積層方向と平行なデンドライト組織が確認できた.



### As-built-Vertical (After creep)

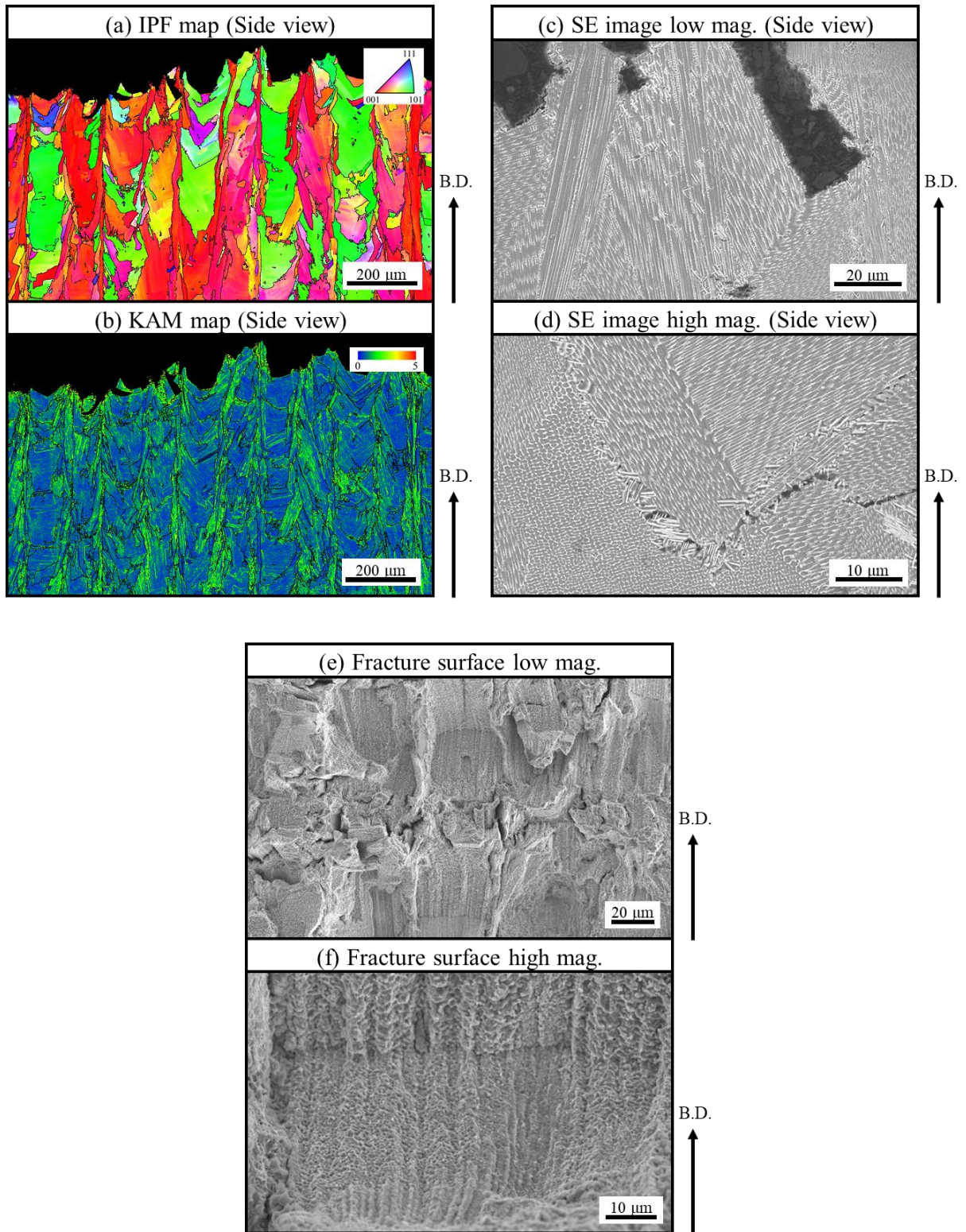


Fig. 3.21 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images, (e)low and (f)high magnified fracture surface of As-built-Vertical (Side view) after creep.

### As-built-Horizontal (After creep)

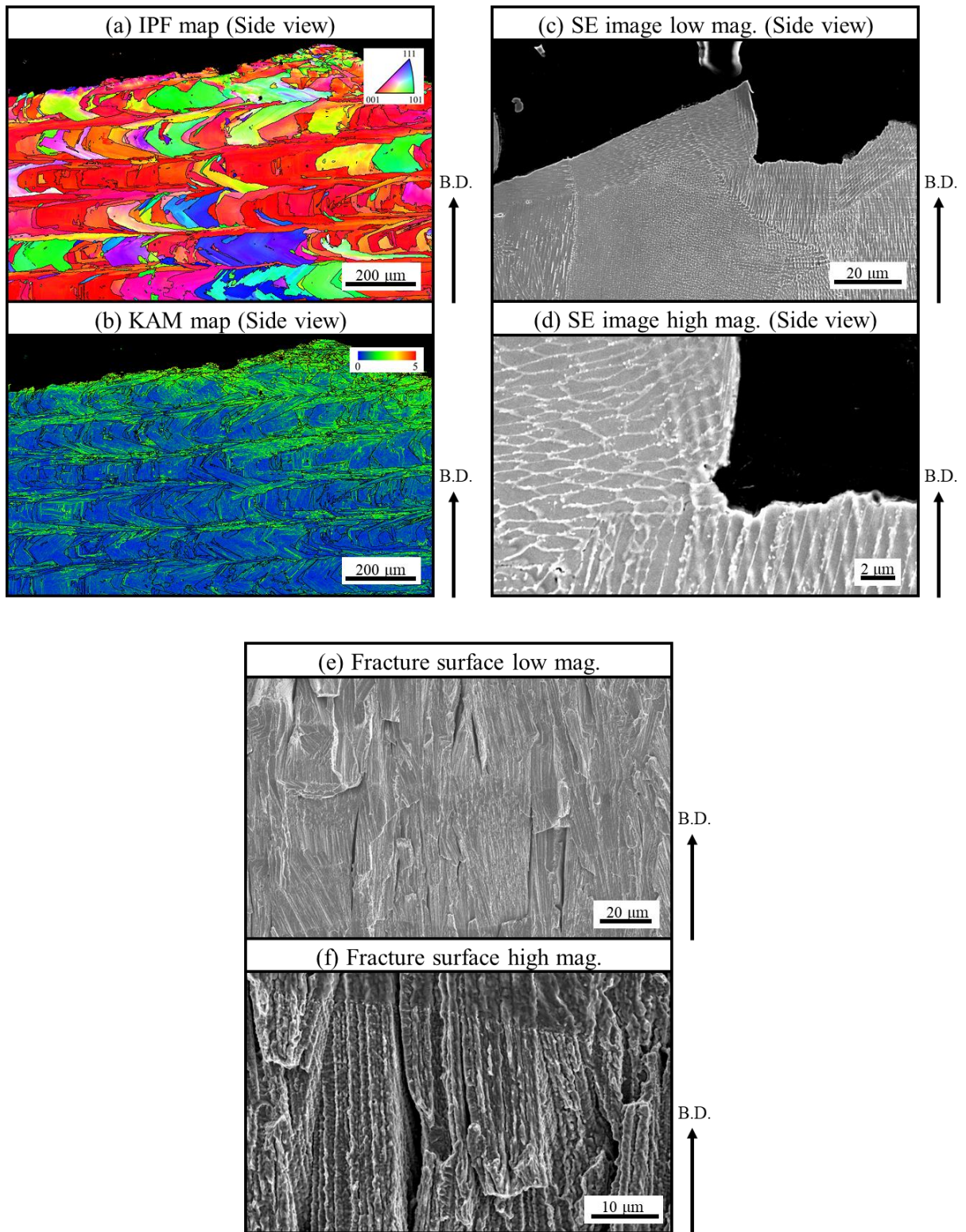


Fig. 3.22 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images, (e)low and (f)high magnified fracture surface of As-built-Horizontal (Side view) after creep.



### 3.2.2 (b) STA 材

Fig. 3.23 に、クリープ後の STA-垂直材における側面の(a)IPF map と(b)KAM map, (c)低倍率と(d)高倍率の SE 像, および(e)低倍率と(f)高倍率の破面を示す. IPF map より, 破断部は引張方向に垂直な粒界, もしくは双晶面であることが分かった. 低倍率の SE 像を見ると, 特に粒界においてき裂が発生しており, 典型的な粒界破壊の様相を示していた. また, 破断面は, As-built-垂直材のように凹凸を有してはおらず, ほぼ直線的に破壊している. これは再結晶による粒の等軸化により粒界が直線的に連続するようになり, 引張方向と垂直な方向にき裂が進展しやすかったためであると考えられる. 粒界にき裂が発生していることから,  $\delta$  相による脆化も考えられるが, それ以上に再結晶化によるき裂進展の容易さが, クリープ特性の非常に顕著な低下につながったのだと思われる. また破面より, 破壊した粒界の表面は, 他の研究の粒界破壊でよく見られる平滑な脆性面ではなく, 若干の延性破壊の様相を示していることが分かった.

### 3.2.2 (c) DA 材

Fig. 3.24 に、クリープ後の DA-垂直材における側面の(a)IPF map と(b)KAM map, (c)低倍率と(d)高倍率の SE 像, および(e)低倍率と(f)高倍率の破面を示す. As-built 材の破断面と比較した時, IPF map, KAM map および SE 像からは, 破壊形態や  $\delta$  相の析出形態に顕著な違いは見られなかった. DA 材においても, 引張方向と垂直に近いデンドライト界面における破壊と, 粒界における  $\delta$  相の形成が確認できる.

しかし, 凹部における破面には若干の違いが見られており, As-built 材においては明瞭に確認できた筋状のデンドライト組織が, DA 材では見られなくなっていた. DA 材破面の様相は, 延性破壊におけるディンプル組織に近い. これは Fig. 3.13 において観察された, デンドライト間析出物である Laves 相の析出および粗大化に起因した組織であると思われる. これについては, 4.3 章で詳しく考察する.

### STA-Vertical (After creep)

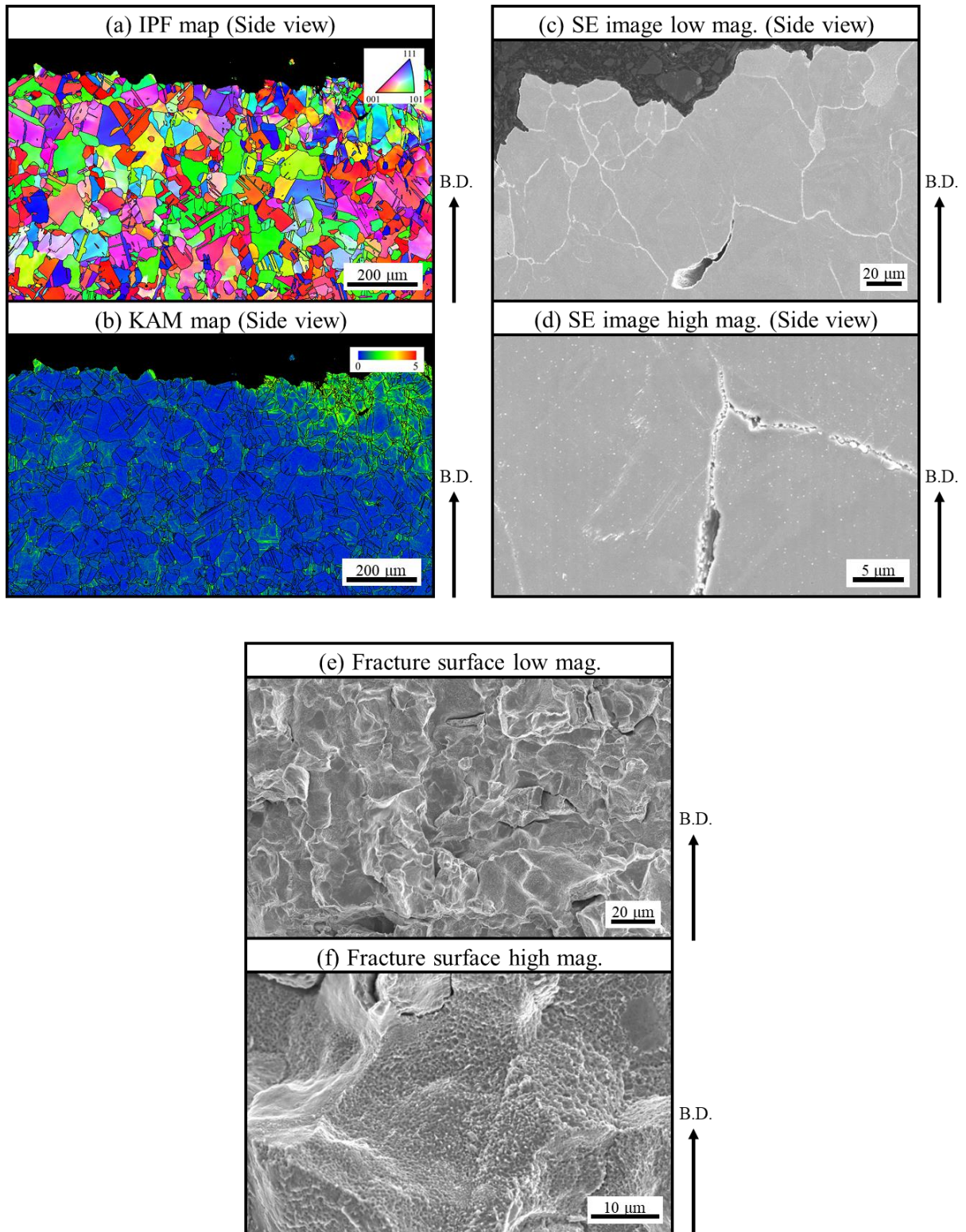


Fig. 3.23 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images, (e)low and (f)high magnified fracture surface of STA-Vertical (Side view) after creep.



## DA-Vertical (After creep)

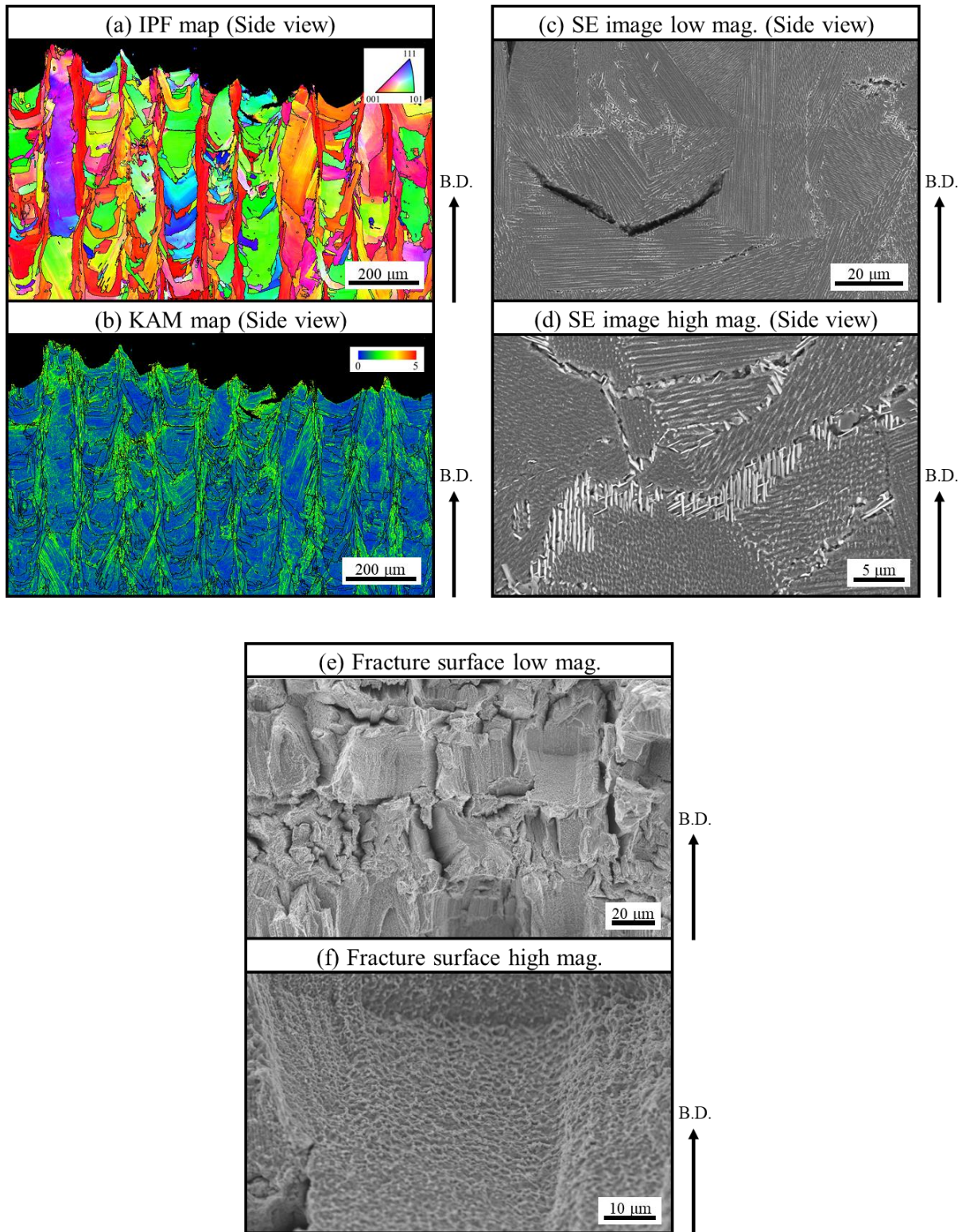


Fig. 3.24 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images, (e)low and (f)high magnified fracture surface of DA-Vertical (Side view) after creep.

### 3.2.2 (d) SR 材 (870, 970)

Fig. 3.25 に、クリープ後の SR870-垂直材における側面の(a)IPF map と(b)KAM map, (c)低倍率と(d)高倍率の SE 像, および(e)低倍率と(f)高倍率の破面を示す. IPF map と KAM map を As-built 材と比較した時, SR870 材では若干の伸長が見られ, また KAM 値もより大きくなっていた. これは SR870 材の伸びが, As-built 材の 3.5 倍程度あったためであると考えられる. また IPF map と低倍率の SE 像からは, 粒界におけるき裂が観察された. 一部, 約 90°の角度を持ったき裂も存在しているが, これは As-built 材においても見られたデンドライトに沿った粒界において生じたき裂であると考えられる.

また低倍率の破面からは, As-built 材では見られなかったレーザ端部における大きく窪んだ破面が見られた. この窪みは, 粒の伸長, および粒界が相対的に強化されたことによって同一の層以外の粒にまで粒界き裂が進展することが可能となったため生じたものと思われる. 高倍率の破面からは, 明瞭な延性破壊の様相が観察され, 粒界における脆性的な破壊にもかかわらず, その破面は延性破壊であるという, 「粒界延性破壊」の痕跡が確認された. この様相については 4.3 章で詳しく述べる.

Fig. 3.26 に、クリープ後の SR970-垂直材における側面の(a)IPF map と(b)KAM map, (c)低倍率と(d)高倍率の SE 像, および(e)低倍率と(f)高倍率の破面を示す. IPF map と KAM map, SE 像より, 明らかな粒界破壊の様相が確認できた. またその粒界には, わずかに  $\delta$  相が確認された. しかし最も異質な組織は, 破断部近傍における大量の  $\delta$  相の析出であり, これは IPF map において破断部近傍の方位検出が不可能となる程に多量に析出していた. 機械的変形によるひずみエネルギーもまた  $\delta$  相の析出速度を増大させるため[26], より応力が集中した破断部において多量析出が見られたのだと思われる. また, As-built 材や SR870 材とは異なり, 熱処理によってデンドライト間に偏析していた Nb が母相中に固溶していたことも原因の 1 つであろう.

破面からは, As-built 材と同様の凹凸形状の組織が見られた. しかし, 凹部においては 90°の角度を持った破面は少なく, 粒界にて破壊した形跡が見られる. また低倍率の破面より, レーザ中心部分が STA 材で見られたような再結晶粒の粒界において破壊していることが分かった. レーザ中心は大きな残留応力が導入される地点であるため, SR970 熱処理によって再結晶化してしまったのだと思われる. Fig. 3.17 では再結晶粒は見られなかったが, IPF map による組織観察は, ある面しか観察できないという性質上, それはその面における結果であり, 実際は再結晶粒が別の箇所で存在していたのだと考えられる. また, SR970 材は 0.2% 耐力直上にて試験を行っているため, 応力指数  $n$  が跳ね上がっている可能性がある[77]. SR970 材のクリープ特性が As-built 材と比べて低いのは, この再結晶粒によるき裂進展への影響と, 応力指数の問題が影響している可能性があるため, 慎重に検討する必要がある.



### SR870-Vertical (After creep)

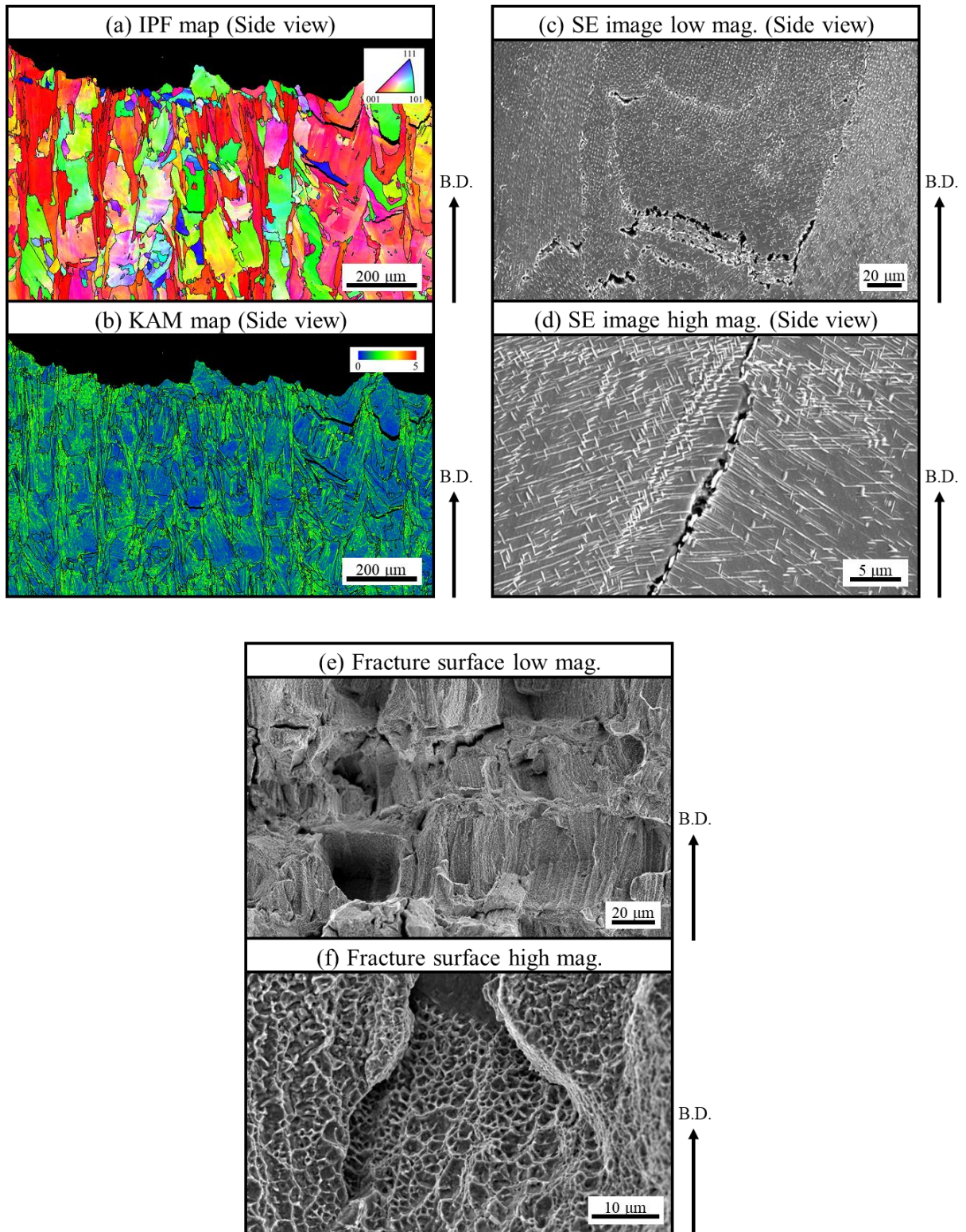


Fig. 3.25 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images, (e)low and (f)high magnified fracture surface of SR870-Vertical (Side view) after creep.



### SR970-Vertical (After creep)

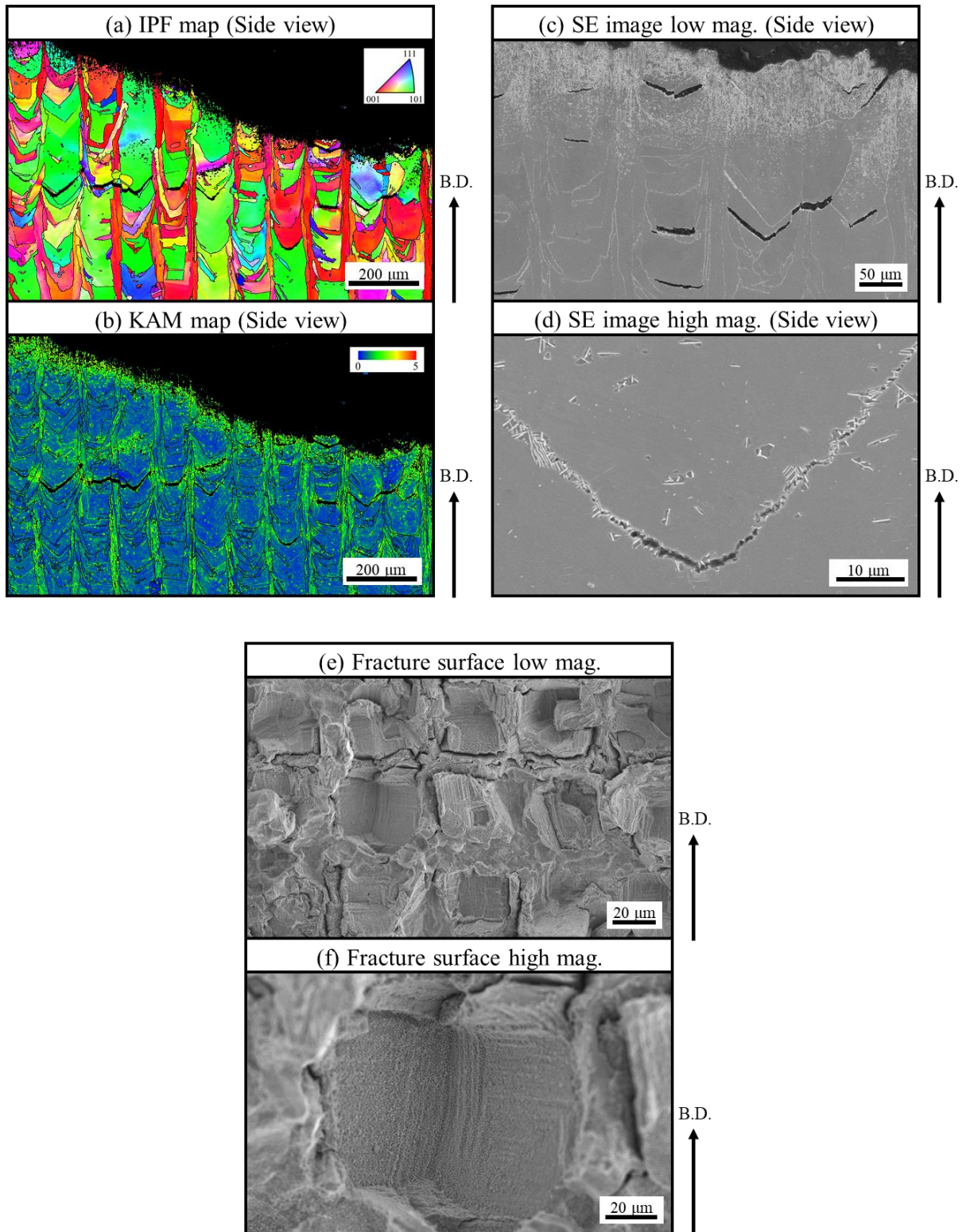


Fig. 3.26 (a)IPF and (b)KAM map, (c)low and (d)high magnified SE images, (e)low and (f)high magnified fracture surface of SR970-Vertical (Side view) after creep.

## 4. 考察

### 4.1 SLM 材における微視組織形成とクリープ破壊機構

Shifeng ら[78]は, IN625 の SLM 材において室温引張試験を行い, MPB にて破壊が生じていることを示した. ここでは, SLM 材におけるクリープ試験の破壊形態について詳細に考察する. Fig. 4.1 に, As-built 材の側面における, 同一箇所の SE 像と IPF map の重ね合わせ図を示す. 3.2.1 (a)で述べたことと同様に, 溶融池の中央にて<001>方位を向いたアスペクト比の大きな柱状粒が存在していた. この柱状粒は, 各層の溶融池を貫くように粒を形成している. これらより, 溶融池中央底部においては, 各層の結晶粒が成長する際の熱流方向が一致しているために, 層間にてエピタキシャル成長していることが考えられる. デンドライト組織を見てみると, 確かに熱流方向 (積層方向) に向かってデンドライトが伸びており, さらに層間において連続していることが確認できた. 以上の理由より, 溶融池中央では<001>方位を有するアスペクト比の大きな柱状粒が形成される.

また, 溶融池の端部では, 主に<101>方位を向いたアスペクト比の比較的小さな柱状粒が存在していた. この領域のデンドライトは, 大部分が積層方向に対して  $45^\circ$  の角度を持っていることが確認できる. 溶融池端部においては, レーザ照射部である溶融池の中央上部に向かって<001>方位を向けて成長するために, 積層方向から見ると<001>方位から  $45^\circ$  傾いた<101>方位を向いた組織になると考えられる. この領域の粒もまた溶融池を超えて形成しており, 底部と同様に, 異層間や, 同層の隣接する溶融池間でエピタキシャル成長したと推測できる. Fig. 4.2 に, 溶融池底部と溶融池端部におけるデンドライト成長の模式図を示す. 底部においては, 層間における成長方向は一致するため, エピタキシャル成長することは容易に想像できるが, 端部においては成長方向が異なっているため一見不可解に思える. しかし, FCC は立方晶であるため,  $90^\circ$  回転した時の方位は等価である. 各溶融池端部において, それぞれがレーザ中心に向かって  $45^\circ$  の角度を持ち成長した結果, 隣接する溶融池の 2 次デンドライトアームと, 1 次デンドライトアームの方位がともに<001>方位で一致したため, MPB を超えてエピタキシャル成長したと考えられる.

ところで, Fig. 4.1 の中央右手付近に, 各溶融池の 1 次デンドライトアームに沿って粒の方位が異なる地点が存在している. ここで, Fig. 4.3 に, 凹部における 1 次デンドライトアームに沿って結晶方位の異なる組織の形成過程の模式図を示す. この時, 図に対して垂直な方向にレーザを走査した時の (MPB が見えている) 溶融池を垂直溶融池, 平行に走査した時の溶融池を平行溶融池と呼称しよう. この地点では, 平行溶融池から垂直溶融池の内部にまで伸びた粒と, 隣接する垂直溶融池から内部にまで伸びた粒が粒界を形成していた. これは, 金属粉末が溶融凝固する際には, ある程度成長方向の一致する角度であれば, 接触している既に凝固した金属の結晶方位を引き継いでエピタキシャル成長するためであると考えられる (Fig. 4.3). このように, 各溶融池の 1 次デンドライトアームに沿って粒界となっている地点では, 隣接する溶融池の方位を引き継いだ粒と, 一層下の溶融池の方位を引き継いだ粒が, およそ  $90^\circ$  の角度を持つ粒界を形成していた.



上記の考察から, 3.2.2 (a)の破面凹部において約  $90^\circ$ の角度を持つデンドライト界面が観察されたのは, この 1 次デンドライトアームの成長方向が異なるデンドライト界面に沿った粒界にて破壊が生じたためであると考えることができる. As-built 材において見られた角度を有する粒界は 2 方向の粒界すべりが生じる場所であるので, 典型的なクリープにおける空孔の一種であるくさび型き裂が発生していると考えられる (Fig. 4.4). これらより, SLM 材のクリープ試験においては, 2 つの溶融地により形成された約  $90^\circ$ の角度を有するデンドライト界面に沿った粒界が最も破壊の起点となりやすい場所であると言える.

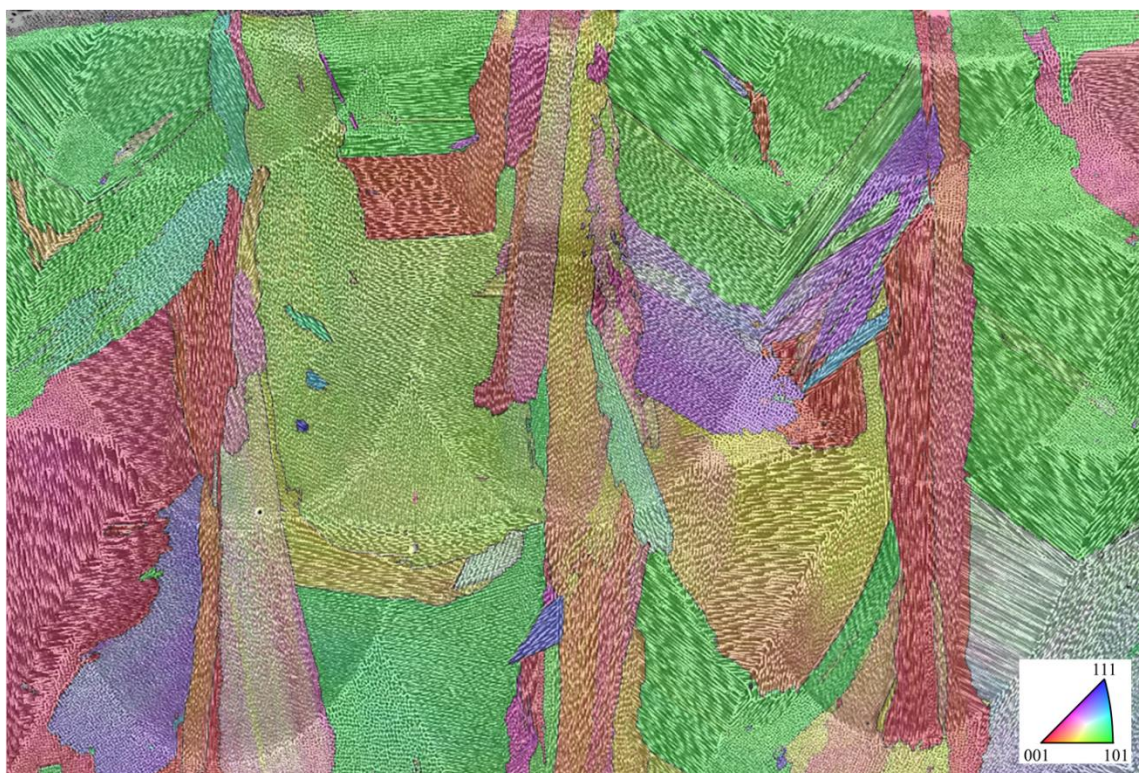


Fig. 4.1 Superimposition diagram of SE image and IPF map at the same location of As-built (Side view).

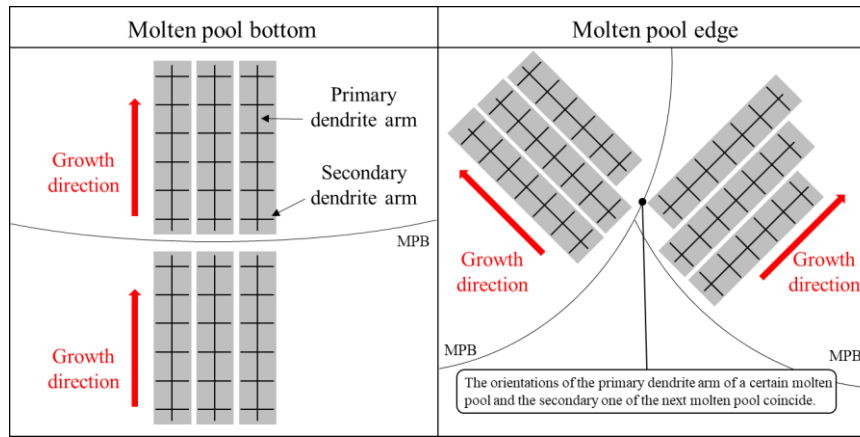


Fig. 4.2 Schematic diagram of dendrite growth at bottom and edge of the molten pool.

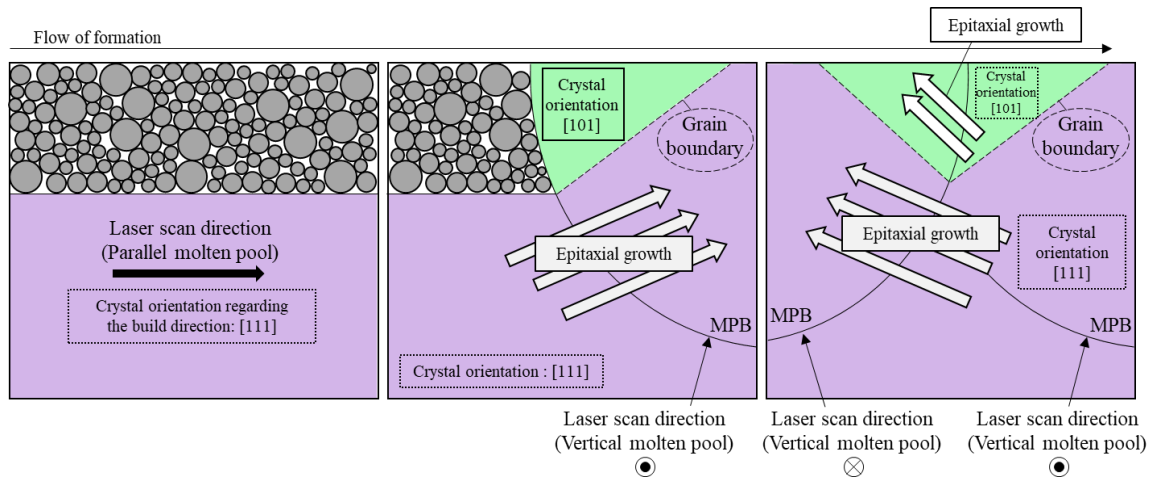


Fig. 4.3 Schematic diagram of the flow of formation of the microstructures with different crystal orientations along the primary dendrite arm at molten pool edge.

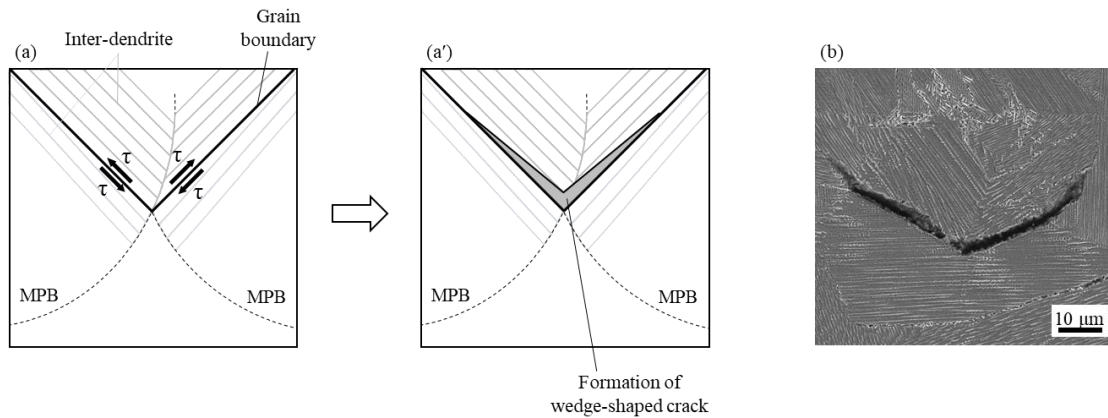


Fig. 4.4 (a-a')Crack formation by two directions grain boundary sliding (b)crack in DA specimen.

#### 4.2 SLM 材の SR 熱処理における $\delta$ 相の析出と従来材との相違点

3.2.1 (d)より, SR870 材, SR950 材では  $\delta$  相が析出することが分かった. ここで Fig. 1.1 を見ると, IN625 の溶解鍛造材では SR870, SR950 のどちらの熱処理によっても  $\delta$  相は形成しないことが分かる. ではなぜ, 標準応力除去熱処理を用いたにも関わらず, SLM 材においては  $\delta$  相が析出したか考察を加える.

Fig. 3.9 の HAADF-STEM 像を見ると, As-built 材では,  $0.5\ \mu\text{m}$  ほどの間隔で亜結晶粒が形成していた. 亜結晶粒界には高密度の転位が存在しており, また微細な析出物も確認できる. またデンドライト間には Nb, Mo が濃化しており, 逆に Ni, Cr は欠乏していることも分かった. SLM 材においては, デンドライト組織が形成する際の急冷により, Nb と Mo がデンドライト間に凝固偏析したため, 熱処理時の  $\delta$  相形成が促進されたと考えられる. 一方, 溶解鍛造材では, 鍛造工程により Nb 偏析は消失する[79]ため, Fig. 1.1 の SR870 や SR950 においても  $\delta$  相が析出しないと考えられる. Fig. 4.5 に, IN625 の溶接材と溶解鍛造材の  $\delta$  相のみの TTT 図[3]に, 本研究における SLM 材の観察結果を加えた図を示す.  $\circ$ ●で示したデータは参考文献の結果であり,  $\diamond$ ◆で示したデータは本研究の結果である. この図から分かるように, SLM 材の SR 熱処理の結果は, IN625 溶接材における  $\delta$  相形成の曲線とほぼ一致していた. つまり, SLM 材における  $\delta$  相の形成は, 溶解鍛造材よりむしろ溶接材に近いと考えられる. 積層造形は, 溶接のように, 金属を局所的に熔融凝固させることを繰り返す造形方法であるため, この結果は直感的にも妥当である. SLM 材の熱処理を考える際に溶解鍛造材の TTT 図を用いることは, 必ずしも適当でないことに留意する必要がある.

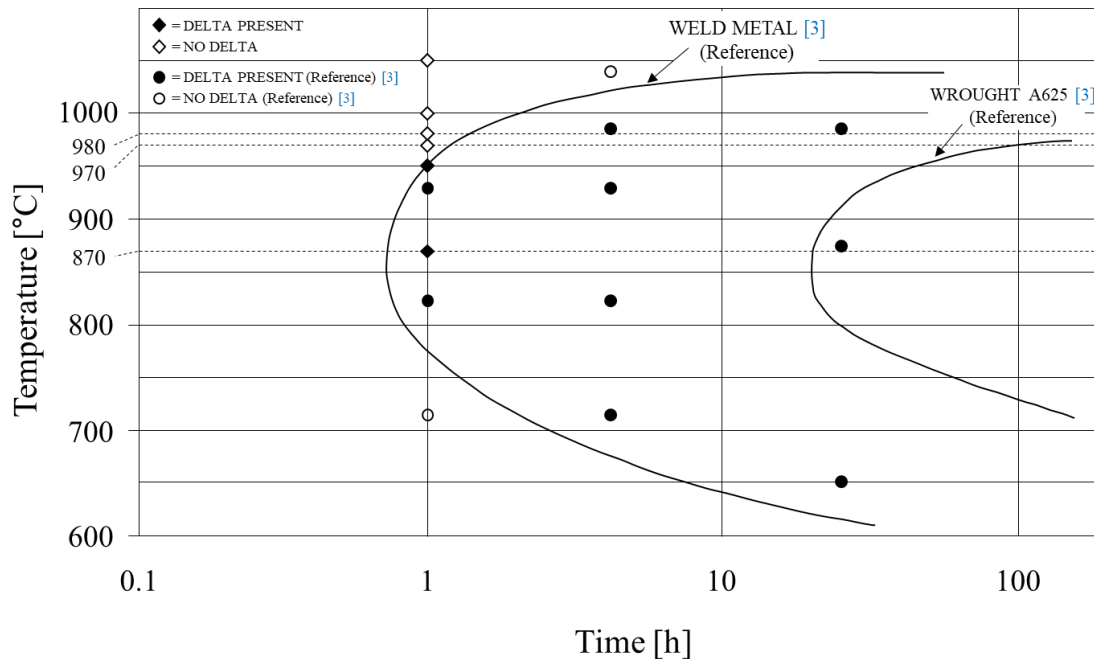


Fig. 4.5 Time-Temperature-Transformation diagram of  $\delta$  phase of IN625 and observant result of SLM material.



#### 4.3 粒界析出物がクリープ特性に与える影響

3.1.2 のクリープ試験結果で述べたように、本研究で用いた SLM 材は、熱処理によってクリープ特性が大きく変化している。SLM 材は種々の熱処理により明らかな微視組織変化を示しており、この組織変化がクリープ特性に影響したことは明白である。クリープ特性には、結晶粒径、転位密度、負荷応力と温度、破壊機構など様々な要因が関係してくるが、ここでは粒界析出物の大きさと形状およびその量に着目して考察を行った。

Fig. 4.6 に、As-built 材、DA 材、SR870 材、SR970 材における SE 像と破面をクリープ寿命順にまとめた図を示す。STA 材に関しては再結晶化によるき裂進展への影響により、他試料と結晶粒条件が統一されていないことから除外した。Fig. 4.6 は、Fig. 3.2 より得られたクリープ寿命に関しての順に並んでおり、右に行くほどクリープ寿命が長い。3.2.2 で示したように As-built 材と DA 材の低倍率における破面からは、デンドライト界面かつ粒界に沿った脆性的な破壊が観察され、SR870 材と SR970 材の破面からは粒界に沿った脆性的な破壊が確認された。しかしより高倍率で観察すると、SR870 材において特に顕著であるが、その破面は延性的な様相となっている。これは、粒界延性破壊として知られている破壊形態であり、巨視的に見れば脆性的ではあるが、微視的に見ると延性的な破面となることが特徴である。ここで Fig. 4.7 に、Takahashi ら[80]によって示された、Inconel 706 の粒界における SEM 像と破面を示す。(a)、(b)が鍛造まま材、(c)、(d)が 810°C、1.5 h の熱処理を施した試料である。Fig. 4.7 (d)は典型的な粒界延性破壊の様相を示しており、粒形状が明瞭に確認できる一方で、その表面は延性破壊の様相を示している。また Fig. 4.8 に、Inconel 706 において種々の熱処理を施した試料のクリープ曲線を示す。Takahashi ら[80]は、Fig. 4.7 (c)、(d)にて示した試料が最も長いクリープ寿命を示しており、粒界延性破壊の機構によりクリープ延性が向上したことによって、破断寿命も向上したと述べている。程度は異なるが DA 材や SR870 材においても同様の粒界延性破面が観察されており、クリープ寿命の増加は、この破壊機構のためであると考えられる。

粒界延性破壊は、破断面に析出物が形成した際に生じる様相である。粒界に形成した球状および針状の析出物は、ピン止め効果によってクリープ中の粒界すべりの抵抗として働き、その結果、材料のクリープ寿命が改善するとされている。また、針状析出物の方がその効果は大きいとされる。Horton[81]は、粒界にのみ析出物のある Al-0.05%Fe 合金の粒界すべりを調査し、粒界析出物によって粒界すべりが著しく抑制されること、および粒界すべりの開始には一種の降伏応力が存在し、その大きさは粒子の分布密度により変化することを示した。また、Ishida ら[82]は粒内および粒界析出物の状態を変化させた Al-3%Cu 合金の粒界すべりを調査し、粒界析出物が存在する場合には粒界すべりが生じるまでに潜伏期間が生じることを報告している。Fig. 3.2 において、SR870 材の 1 次クリープの領域が他試料と比べて長かったのは、この潜伏期間のためであると思われる。さらに、粒界が相対的に強化されることによって延性的な破面（ディンプル破面）となり、クリープひずみがより分散されるため、更なる寿命の向上が期待できるとされる。

Fig. 4.6 にて示した本研究の試料においては、破断部において左から、NbC, Laves 相, Laves 相,  $\delta$  相がそれぞれ粒界析出物に当てはまる。SE 像から、その析出の量および大きさはクリープ特性の良好さ結果に比例して多く、また大きくなっているように思われ、破面の延性破壊の程度も同様である。特に SR870 材のデンドライト間領域における多量の  $\delta$  相の析出と、As-built 材と比較した際のクリープ特性の向上は明らかであり、これらの試料において粒界延性破壊の機構がクリープ特性の向上をもたらしたことは十分に考えられる。また  $\delta$  相を粒界に析出させることによって優れたクリープ特性が得られることを述べた論文はいくつか存在しており [83][84][85], 同様に粒界すべりを妨げることで、特性向上が見込めると述べている。また,  $\gamma''$  相によって粒内のみを強化した試料では、相対的に粒界の強度が大幅に低下するため、クリープ延性が低下し、ノッチ破断の可能性がより高くなる。故に、こうした試料では材料の有する性能を十分に発揮できないことがある。しかし、粒界析出物により粒界を強化し十分な延性を得ることで、切欠きラプチャー感受性の緩和が見込める。こうして  $\delta$  相によって粒界を相対的に強化し、金属組織が有する強度を最大限活用することで、クリープ特性の向上が期待できるとされている。これらの論文は、SR870 材が、粒界析出物  $\delta$  相によってクリープ特性を向上させたことの裏付けとなると考えられる。また、水平材においては顕著なクリープ特性の低下が確認されたが、SR870 を施すことで特性が改善する可能性がある。

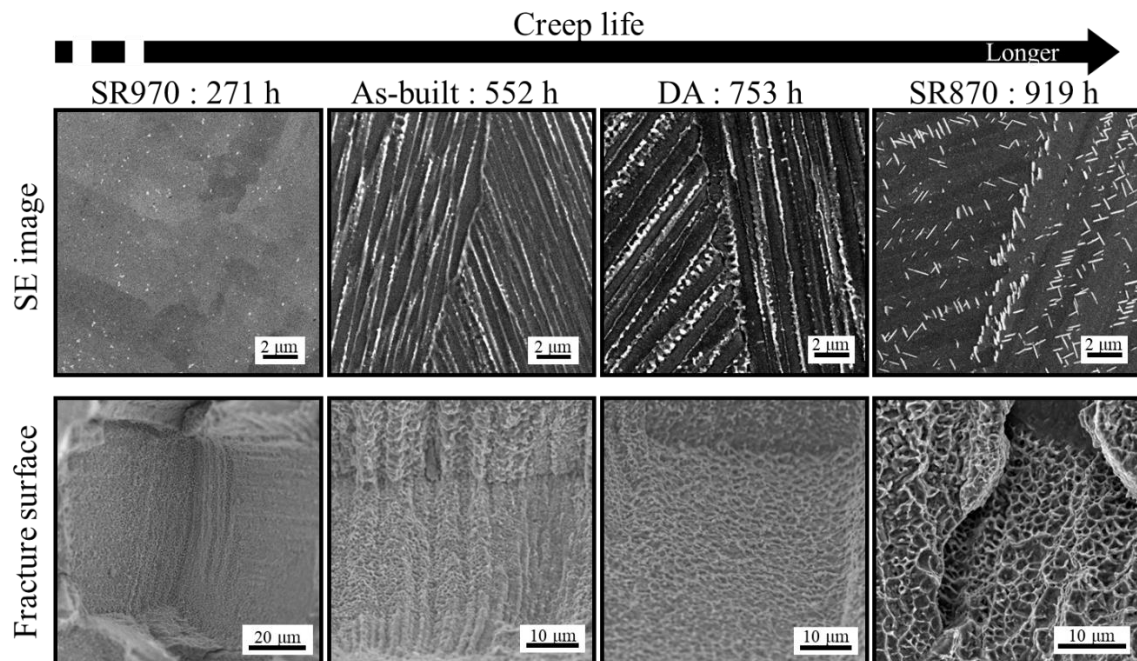


Fig. 4.6 Summary of SE image (Side view) and fracture surface of As-built, DA, SR870 and SR970.



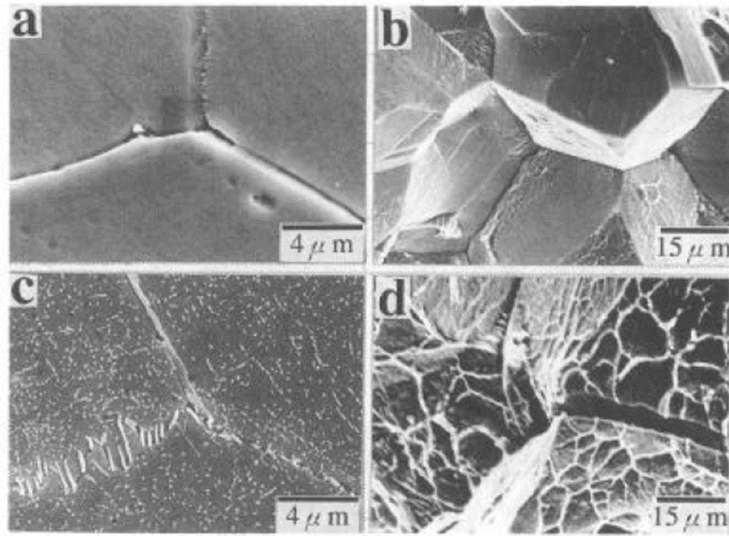


Fig. 4.7 SEM micrographs of grain boundary microstructure and creep rupture surface for Alloy 706.  
(a), (b) Unstabilized (c), (d) 810°C for 1.5h. [80]

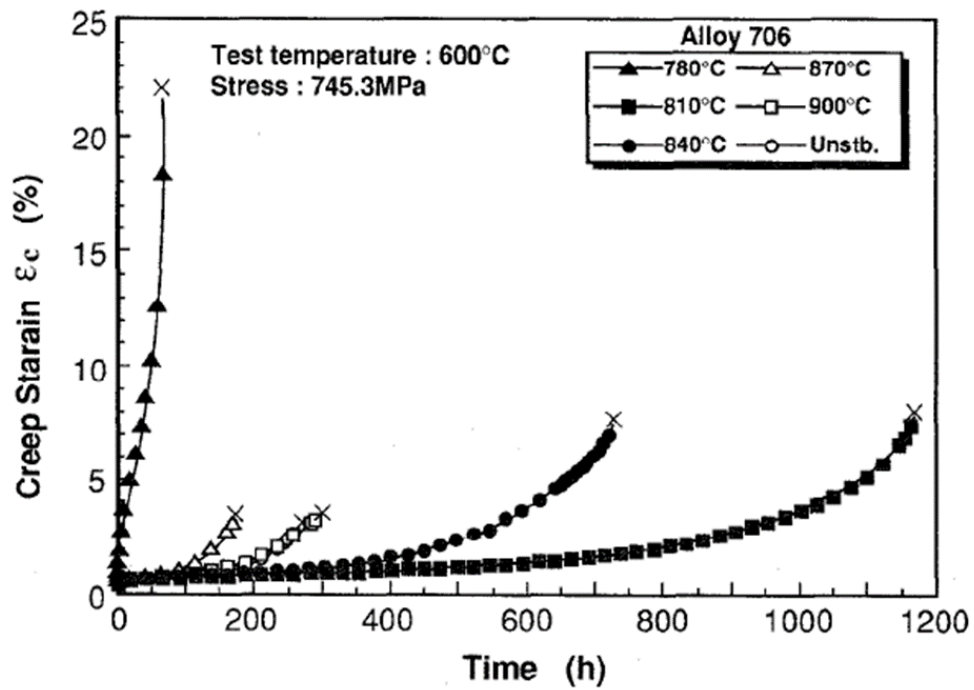


Fig. 4.8 Creep rupture properties of stabilized and aged Alloy 706. [80]

## 5. 結言

選択的レーザ溶融法（SLM 法）を用いて Ni 基超合金 Inconel 625 のブロックを作製した。このブロックから試料を取り出し、一部に熱処理を行ってから、強度試験および組織観察を行った。これらの実験により、以下の知見を得た。

1. 垂直材のクリープ寿命において、DA 材と SR870 材が As-built 材を上回った。SR970 材と STA 材ではクリープ寿命は低下しており、特に STA 材においては著しい低下が見られる。また As-built の水平材は、垂直材と比較して延性・寿命ともに非常に小さな値を示しており、顕著な異方性が見られた。
2. As-built 材は、積層方向に対して[001]方位を向けたアスペクト比の大きな粒状粒と、[101]方位を向けたアスペクト比の小さな粒状粒の混粒組織を有していた。柱状粒は、溶融池底部、端部に関わらず溶融池境界を越えて形成しており、層間におけるエピタキシャル成長によって形成した組織であった。溶融池端部においては、隣接する溶融池の 2 次デンドライトアームを基盤として 1 次デンドライトアームが成長していた。
3. 熱処理によって組織に大きな変化が見られた。As-built 材と比較した時、DA 材は Laves 相の析出と粗大化が見られ、SR870 材はデンドライト間と粒界における非常に多量の  $\delta$  相の析出が確認された。SR970 ではデンドライト組織は消失しており、亜結晶粒界に MC 炭化物の形成が観察できる。STA 材は再結晶化しており、粒界と双晶面に  $\delta$  相の析出が見られた。
4. クリープ試験後は、As-built 材、熱処理材に関わらず粒界における  $\delta$  相の形成が確認でき、デンドライト界面および粒界において脆性的に破壊していた。しかし DA 材と SR870 材は、破面において粒界延性破壊の様相を示していた。Laves 相や  $\delta$  相といった粒界析出物が粒界すべりを抑制したことで、クリープ特性が向上した可能性がある。
5. 応力除去熱処理を施した SLM 材である SR870 材と SR950 材において、 $\delta$  相の形成が確認された。これは SLM 造形時の急冷による Nb 偏析に起因するものである。SLM 材の TTT 図は、溶解鍛造材より Nb 偏析が生じる溶接材に近い。

北菌教授

・ Inconel 625 は固溶強化型の合金であるが、なぜ時効熱処理を行っているのか。

Inconel 625 は固溶強化型の合金としてデザインされた材料ですが、先行研究において強化が可能であることが知られています。そこで SLM 材においても時効処理を適用し、その影響を調査いたしました。Inconel 625 における強化相は 1.2.2 (a)にて記した  $\gamma''$  相です。Fig. A.1 に時効時間と硬度の関係を示します[42]。

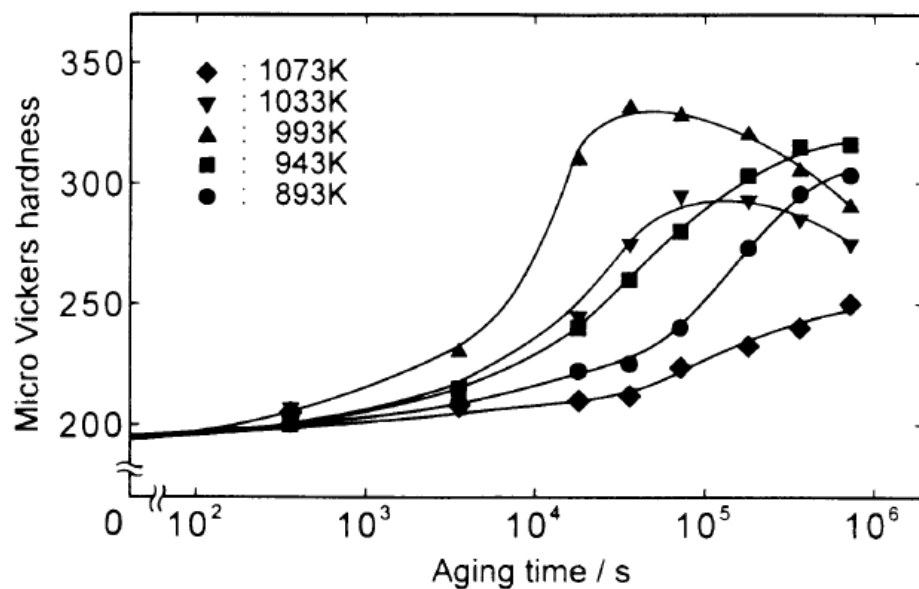


Fig. A.1 Micro Vickers hardness versus aging time for alloy 625 at various temperatures. [42]

・ 最小クリープ速度は用いないのか。

熱処理によって様々な析出物が確認されているのにも関わらず、Fig. 3.3 に示した通り、STA 以外の熱処理では最小クリープ速度に大きな差が見られませんでした。そこで本研究では、Fig. 3.2 にて大きな差が見られた。クリープ寿命に着目して考察を行っています。

高橋准教授

・SR 材に加えた熱処理は応力除去熱処理とのことだが、残留応力に関する議論は行わないのか。

本研究では、SLM 材において問題となっている残留応力を取り除くため、まず初めに Inconel 625 において一般的な応力除去熱処理である SR870 (870°C/1 h/AC) の熱処理を施しました。その結果、従来材である溶解鍛造材においては析出しないはずの  $\delta$  相の析出が確認されたため、より高い温度域 (950°C-1050°C) での熱処理を施し、 $\delta$  相が析出しない領域を調査しています。こうした流れから、本来 SR950 から SR1050 までの熱処理は標準応力除去処理として一般的ではない温度域ではあるものの、あくまでも目的は応力除去ということで、SR\*\*\*材と呼称しています。しかし、調査を進めている中で、SLM 材における従来材とは異なる析出物の関係の調査へと目標を切り替えたために、応力除去について議論してはいないものの、熱処理の呼称が SR として残っているという状況になっています。熱処理の温度域からすると SR1050 などは溶体化の領域ですが、SR870 などは時効の領域ですので、容易に理解できる略称を用いるのが難しかったということも理由の 1 つです。

また、今回の熱処理材における EBSD 観察は、溶融池や柱状粒における析出物の位置や大きさの確認のため、積層方向と平行な面である側面をメインに行いました。側面での観察を行うことで、これらの析出物に関する情報を得ることは可能です。一方、側面の EBSD における KAM map を用いた観察というのは、残留応力の確認には向いていないことが実験を進めていく中で明らかになりました。Fig. 3.7 に示したように、As-built 材の上面においては、レーザの中心と端部において KAM 値が大きく異なります。熱処理中の回復によって多少残留応力は低減されますが、Ni 基超合金は回復により転位が動きにくいことも相まって完全に除去することはできません。そのため熱処理材のひずみの分布は、絶対量は多少低減しているものの、全体としては As-built 材において見られたひずみの分布を引き継ぎます。EBSD における KAM map は、ある面におけるひずみ量のみをデータ化するため、熱処理材の側面の KAM 値は、切出しや研磨の度合いによって全く異なる値を示すことになります。

これらのことから側面の KAM map を用いた残留応力の算出はせず、熱処理と析出物の関係について着目して考察を行いました。

寛教授

・ Inconel 625 の SLM 材に関して、実用材料として用いるならどの熱処理を適用するか、今回の熱処理以外でも可.

本研究の熱処理材においては、SR870 材が最もクリープ特性が良好であり、高温引張特性も As-built 材と大きな差が見られない、と最も実用性のある試料に思えます。しかし SR870 材は  $\delta$  相が多く析出する試料でした。 $\delta$  相は、多量に析出した場合、耐摩耗性や耐腐食性を低下させる析出物として知られていますが、Inconel 625 は耐腐食性に非常に優れた合金として設計されている以上、SR870 によりこれらの特性を低下させるのは懸念すべき事柄であると思っています。そのため、今回の熱処理で考えるのであれば、DA 材が最も実用に向いている試料だと考えています。

しかし、私は、今回の結果を踏まえた上で新たな熱処理を提案したいと思います。それは、再結晶および粒成長を目的とした処理、粒界に  $\delta$  相を析出させることを目的とした処理、粒内に  $\gamma''$  相を析出させることを目的とした処理の 3 段階処理で、①1250°C/2 h/AC + ②870°C/1 h/AC + ③720°C/10 h/AC という熱処理を想定しています。①の熱処理は、R. Muñoz-Moreno ら[86]の論文にて述べられている、solidus 温度(完全な固相から液相が生じる温度)直下における再結晶および粒成長を目的とした熱処理を参照しています (Fig. A.2)。しかし、この論文において扱っている合金は CM247LC であり物性が異なります。そこで、本研究にて扱った Inconel 625 における solidus 温度を調査するため、JMatPro にて解析を行ったところ、solidus 温度は 1260°C であることが分かりました (Fig. A.3)。そのため①の熱処理では、その直下である 1250°C を採用しています。また時間は対数で影響するため大きな変化は見られないかもしれませんが、可能であれば 2 h より長くしても構わないと思われます。この熱処理においては、粒を再結晶化、および粒成長させることで粒径を増加させることを一番の目的としており、これによりクリープ特性の向上が見込まれます。またデンドライト組織の消失、および組織の均一化、異方性の低減など、その他にもクリープ特性向上に影響する要因があります。続いて②の熱処理ですが、これは本研究で述べられている SR870 と同様の処理です。この熱処理は、粒界に  $\delta$  相を析出させ、粒界を強化することを目的としています。再結晶化させた試料は粒界において破壊することが分かりましたが、この処理により粒界すべりを抑制し、粒界におけるき裂形成および進展を妨げることが期待されます。最後の③の熱処理は、草開ら[42]の論文にて述べられている、 $\gamma''$  相が最も析出する熱処理になっています (Fig. A.1)。これにより粒内を強化し、母相の組織を強化し、析出強化によって組織の強化を見込んでいます。

これらの熱処理を行うことで、よりクリープ特性の向上、および積層材において最も致命的な課題となっている組織の顕著な異方性の問題を解決できるかと考えています。

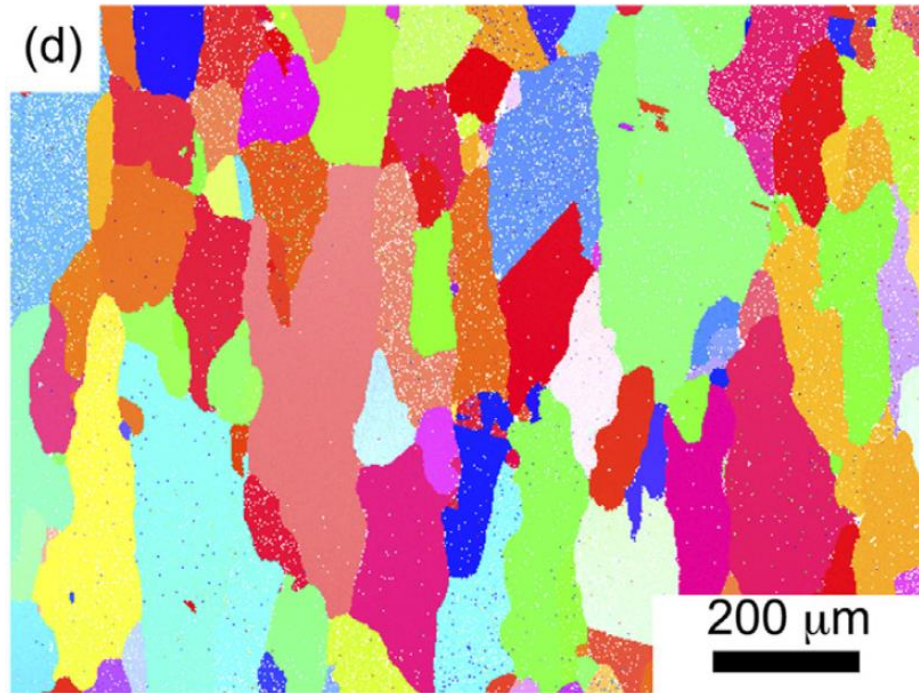


Fig. A.2 EBSD IPF-Z maps of longitudinal sections of SLM+HT (1260 °C) of CM247LC. [86]

Ni-0.26Al-0.23Co-20.92Cr-0.75Fe-0.04Mn-8.96Mo-3.79Nb-0.13Si-0.01Ta-0.39Ti-0.01C

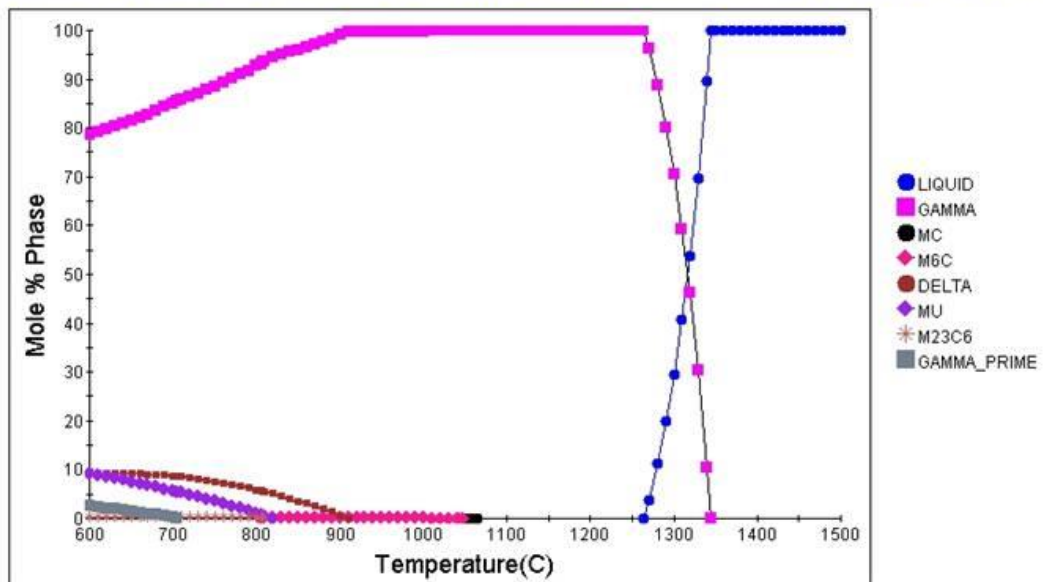


Fig. A.3 Phase transformation of Inconel 625 analyzed by JMatPro.



## 参考文献

- [1] F. J. Xu, Y. H. Lv, B. S. Xu, Y. X. Liu, F. Y. Shu, P. He, "Effect of deposition strategy on the microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy fabricated by pulsed plasma arc deposition," *Materials & Design*, vol. 45, p. 446–455, (2013).
- [2] V. Shankar, K. B. S. Rao, S. L. Mannan, "Microstructure and mechanical properties of inconel 625 superalloy," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 288, p. 222–232, (2001).
- [3] S. Floreen, G. E. Fuchs, W. J. Yang, "Metallurgy of alloy 625," *The Minerals, Metals and Materials Society*, p. 13–37, (1994).
- [4] G. P. Dinda, A. K. Dasgupta, J. Mazumder, "Laser aided direct metal deposition of Inconel 625 superalloy: Microstructural evolution and thermal stability," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 509, p. 98–104, (2009).
- [5] I. A. Choudhury, M. A. El-Baradie, "Machinability of nickel-base super alloys: a general review," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 77, p. 278–284, (1998).
- [6] E. O. Ezugwu, "Key improvements in the machining of difficult-to-cut aerospace superalloys," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 45, p. 1353–1367, (2005).
- [7] 京極秀樹, "積層造形技術の現状と応用展開," *スマートプロセス学会誌*, vol. 3, no. 3, pp. 148-151, (2014).
- [8] 高木聡, "3D プリンタからみる新たなものづくり," *情報管理*, vol. 57, no. 4, pp. 257-265, (2014).
- [9] 日経 BP 社, "装置・材料をユーザーと共同で開発、世界に類を見ない先進性を追求," *日本発 3D プリンティング・イノベーション Part 3 技術編*, pp. 49-56, (2015).
- [10] F. Trevisan, F. Calignano, A. Aversa, G. Marchese, M. Lombardi, S. Biamino, et al., "Additive manufacturing of titanium alloys in the biomedical field: processes, properties and applications," *Journal of Applied Biomaterials and Fundamental Materials*, (2017).
- [11] 京極秀樹, "3D プリンタとは 3D プリンタの可能性," *ガスタービン学会誌 Vol.42*, no. 5, pp. 32-35, (2014).
- [12] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann, "Additive manufacturing of metals," *Acta Materialia*, vol. 117, p. 371–392, (2016).



- [13] D. D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe, "Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms," *International Materials Reviews*, vol. 57, p. 133–164, (2012).
- [14] R. Acharya, J. A. Sharon, A. Staroselsky, "Prediction of microstructure in laser powder bed fusion process," *Acta Materialia*, vol. 124, p. 360–371, (2017).
- [15] C. Fu, Y. B. Guo, "Three-dimensional temperature gradient mechanism in selective laser melting of Ti-6Al-4V," *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, vol. 136, no. 6, (2014).
- [16] C. Li, C. Fu, Y. B. Guo, F. Z. Fang, "A multiscale modeling approach for fast prediction of part distortion in selective laser melting," *Journal of Materials Processing Technology*, p. 229703–229712, (2016).
- [17] G. Marchese, X. G. Colera, F. Calignano, M. Lorusso, S. Biamino, P. Minetola, D. Manfredi, "Characterization and comparison of inconel 625 processed by selective laser melting and laser metal deposition," *Advanced Engineering Materials*, vol. 19, (2017).
- [18] K. Amato, J. Hernandez, L. Murr, E. Martinez, S. Gaytan, P. Shindo, S. Collins, "Comparison of microstructures and properties for a Ni-base superalloy (alloy 625) fabricated by electron beam melting," *Journal of Materials Science Research*, vol. 1, no. 2, (2012).
- [19] K. N. Amato, S. M. Gaytan, L. E. Murr, E. Martinez, P. W. Shindo, J. Hernandez, S. Collins, F. Medina, "Microstructures and mechanical behavior of Inconel 718 fabricated by selective laser melting," *Acta Materialia*, vol. 60, no. 5, p. 2229–2239, (2012).
- [20] A. Kreitchberg, V. Brailovski, S. Turenne, "Effect of heat treatment and hot isostatic pressing on the microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy processed by laser powder bed fusion," *Materials Science and Engineering A*, vol. 689, pp. 1-10, (2017).
- [21] S. Li, Q. Wei, Y. Shi, Z. Zhu, D. Zhang, "Microstructure characteristics of Inconel 625 superalloy manufactured by selective laser melting," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 31, no. 9, p. 946–952, (2015).
- [22] Z. Wang, K. Guan, M. Gao, X. Li, X. Chen, X. Zeng, "The microstructure and mechanical properties of deposited-IN718 by selective laser melting," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 513, no. 5, p. 518–523, (2012).
- [23] D. Zhan, W. Niu, X. Cao, Z. Liu, "Effect of standard heat treatment on the

- microstructure and mechanical properties of selective laser melting manufactured Inconel 718 superalloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 644, p. 32–40, (2015).
- [24] X. Wang, L. N. Carter, B. Pang, M. M. Attallah, M. H. Loretto, "Microstructure and yield strength of SLM-fabricated CM247LC Ni-Superalloy," *Acta Materialia*, vol. 128, p. 87–95, (2017).
- [25] M. M. Attallah, R. Jennings, X. Wang, L. N. Carter, "Additive manufacturing of Nibased superalloys: the outstanding issues," *MRS Bulletin*, vol. 41, p. 758–764, (2016).
- [26] L. Suave, J. Cormier, P. Villechaise, A. Soula, Z. Hervier, D. Bertheau, and J. Laigo, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 45A, p. 2963–2982, (2014).
- [27] P. Petrzak, K. Kowalski, and M. Blicharski, *Acta Physica Polonica A*, vol. 130, p. 1041–1044, (2016).
- [28] M. Sundararaman, L. Kumar, G. E. Prasad, P. Mukhopadhyay, and S. Banerjee, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 30A, pp. 41–52, (1999).
- [29] F. Cortial, J. M. Corrieu, and C. Vernot-Loier, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 26A, p. 1273–1286, (1995).
- [30] T. Vilaro, C. Colin, J. D. Bartout, L. Nazé, M. Sennour, "Microstructural and mechanical approaches of the selective laser melting process applied to a nickel-base superalloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 534, p. 446–451, (2012).
- [31] B. Song, X. Zhao, S. Li, C. Han, Q. Wei, S. Wen, J. Liu, Y. Shi, "Differences in microstructure and properties between selective laser melting and traditional manufacturing for fabrication of metal parts: a review," *Frontiers of Mechanical Engineering*, vol. 10, no. 2, (2015).
- [32] R. Konecná, L. Kunz, G. Nicoletto, A. Baca, "Fatigue crack growth behavior of Inconel 718 produced by selective laser melting," *International Journal of Fatigue*, vol. 10, no. 35, pp. 31–40, (2016).
- [33] D. B. Witkin, P. Adams, T. Albright, "Microstructural evolution and mechanical behavior of nickel-based superalloy 625 made by selective laser melting," *Advanced Engineering Materials*, (2015).
- [34] Y. Kuo, S. Horikawa, K. Takehi, "Effects of build direction and heat treatment on creep properties of Ni-base superalloy built up by additive manufacturing," *Scripta Materialia*, p. 12974–12978, (2017).

- [35] M. Pröbstle, S. Neumeier, J. Hopfenmüller, L. Freund, T. Niendorf, D. Schwarze, M. Göken, "Superior creep strength of a nickel-based superalloy produced by selective laser melting," *Materials Science and Engineering: A*, p. 674299–674307, (2016).
- [36] R. Acharya, J. A. Sharon, A. Staroselsky, "Prediction of microstructure in laser powder bed fusion process," *Acta Materialia*, vol. 124, p. 360–371, (2017).
- [37] P. Bidare, I. Bitharas, R. M. Ward, M. M. Attallah, A. J. Moore, "Fluid and particle dynamics in laser powder bed fusion," *Acta Materialia*, vol. 142, p. 107–120, (2018).
- [38] L. N. Carter, X. Wang, N. Read, R. Khan, M. Aristizabal, K. Essa, M. M. Attallah, "Process optimization of selective laser melting using energy density model for nickel based superalloys," *Materials Science and Technology*, vol. 32, p. 657–661, (2016).
- [39] Q. Jia, D. Gu, "Selective laser melting additive manufacturing of Inconel 718 superalloy parts: densification, microstructure and properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 585, p. 713–721, (2014).
- [40] J. P. Choi, G. H. Shin, S. Yang, D. Y. Yang, J. S. Lee, M. Brochu, J. Yu, "Densification and microstructural investigation of Inconel 718 parts fabricated by selective laser melting," *Powder Technology*, vol. 310, p. 60–66, (2017).
- [41] 塩谷義, "航空宇宙材料学," 東京大学出版会, pp. 174-176, (1997).
- [42] 草開清志, 前川輝男, "Ni-22Cr-9Mo-5Fe-4Nb 超耐熱合金における  $\gamma$ "相の析出と成長," *鉄と鋼*, vol. 85, no. 3, pp. 41-48, (1999).
- [43] S. Malej, J. Medved, B. S. Batic, F. Tehovnik, M. Godec, "Microstructural evolution of Inconel 625 during thermal aging," *Metallurgija*, vol. 56, pp. 319-322, (2017).
- [44] M. Dehmas, J. Lacaze, A. Niang, and B. Viguiet, "TEM Study of High-Temperature Precipitation of Delta Phase in Inconel 718 Alloy," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2011, no. 3, (2011).
- [45] S. Bourguignon, P. Martin, and Y. Honnorat, "Segregation of Defects in Wrought Alloy 718," *Superalloys 718, 625 and Various Derivatives*, (1991).
- [46] W. D. Cao, R. L. Kennedy, and M. P. Willis, "Differential Thermal Analysis (DTA) Study of the Homogenization Process in Alloy 718," *Superalloys 718, 625, and Various Derivatives*, pp. 147-160, (1991).
- [47] H. S. Choi and J. Choi, "Precipitation in Inconel 718 Alloy," *Journal of the Korean Nuclear Society*, vol. 4, pp. 203-213, (1972).
- [48] J. R. Davis, *ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials*: ASM

International, (1997).

- [49] J. de Jaeger, D. Solas, T. Baudin, O. Fandeur, J. H. Schmitt, and C. Rey, "Inconel 718 Single and Multipass Modelling of Hot Forging," *Superalloys 2012*, (2012).
- [50] T. Fang, S. J. Kennedy, L. Quan, and T. J. Hicks, "The structure and paramagnetism of Ni<sub>3</sub>Nb," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 4, pp. 2405-2414, (1992).
- [51] T. Alam, M. Chaturvedi, S. P. Ringer, and J. M. Cairney, "Precipitation and clustering in the early stages of ageing in Inconel 718," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, pp. 7770-7774, (2010).
- [52] L. E. Shoemaker, *Superalloys 718, 625, 706 and Derivative*, pp. 409-418, (2005).
- [53] Y. Rong, S. Chen, G. Hu, M. Gao and R. P. Wei, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 30A, pp. 2297-2303, (1999).
- [54] S. Azadian, L. Wei, R. Warren, *Materials Characterization*, vol. 53, pp. 7-16, (2004).
- [55] N. YE, M. Cheng, S. Zhang, H. Song, H. Zhou, P. Wang, "Effect of  $\delta$  phase on mechanical properties of GH4169 alloy at room temperature," *Journal of iron and steel research, international*, pp. 752-756, (2015).
- [56] "第4章 相変態による組織形成," 3回生「金属材料学」相変態による組織形成, pp. 62-98, (2009).
- [57] G. A. Knorovsky, M. J. Cieslak, T. J. Headley, A. D. Romig, and W. F. Hammett, "Inconel718: A solidification diagram," *Metallurgical transactions A*, vol. 20, pp. 2149-2158, (1989).
- [58] M. J. Cieslak, T. J. Headley, T. Kollie, and A. D. Romig, "A Melting and Solidification Study of Alloy 625," *Metallurgical transactions A*, vol. 19A, pp. 2319-2331, (1988).
- [59] Q. Zhang, J. Yao, J. Mazumder, "Laser direct metal deposition technology and microstructure and composition segregation of Inconel 718 superalloy," *Journal of Iron and Steel research*, pp. 73-78, (2011).
- [60] R. Muñoz-Moreno, V. D. Divya, O. M. D.M. Messé, T. Illston, S. Baker, H. J. Stone, "Effect of heat treatments on the microstructure and texture of CM247LC processed by selective laser, melting *Superalloys 2016*," *Proceedings of the 13th International Symposium on Superalloys*, pp. 735-782, (2016).
- [61] 京極秀樹, "3D プリンタの課題と将来展望," *ふえらむ*, vol. 20, pp. 6-11, (2015).
- [62] 中野禅, 佐藤直子, 清水透, *日本ガスタービン学会誌*, vol. 42, no. 5, pp. 433-438, (2014).



- [63] 百瀬渉, "チタン," vol. 61, no. 3, pp. 198-199, (2013).
- [64] W. J. Sames V, "Additive Manufacturing of Inconel 718 using Electron Beam Melting: Processing, Post-processing, and Mechanical Properties," (2015).
- [65] P. Rangaswamy, M. L. Griffith, M. B. Prime, T. M. Holden, R. B. Rogge, J. M. Edwards, R. J. Sebring, "Residual stresses in LENS® components using neutron diffraction and contour method," *Materials Science and Engineering A*, vol. 399, p. 72–83, (2005).
- [66] 郡司好喜, "知っておきたい金属凝固の基礎(Ⅲ)," *鉄と鋼*, vol. 80, pp. 266-280, (1994).
- [67] 佐藤知敏, "デンドライトの1次枝間隔に及ぼす凝固条件の影響," *日本金属学会誌*, vol. 46, pp. 232-236, (1982).
- [68] 西谷滋人, "界面の不安定性, 共晶成長," *京都大学*, pp. 1-13, (2003).
- [69] L. M. Suave, J. Cormier, P. Villechaise, A. Soula, Z. Hervier, D. Bertheau, and J. Laigo, "Microstructural Evolutions During Thermal Aging of Alloy 625: Impact of Temperature and Forming Process," *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 45A, pp. 2963-2982, (2014).
- [70] M. Ni, C. Chen, X. Wang, P. Wang, R. Li, X. Zhang, K. Zhou, "Anisotropic tensile behavior of in situ precipitation strengthened Inconel 718 fabricated by additive manufacturing," *Materials Science and Engineering A*, vol. 701, pp. 344-351, (2017).
- [71] K. Guan, Z. Wang, M. Gao, X. Li, X. Zeng, "Effects of processing parameters on tensile properties of selective laser melted 304 stainless steel," *Materials & Design*, vol. 50, pp. 581-586, (2013).
- [72] B. E. Carroll, T. A. Palmer, A. M. Beese, "Anisotropic tensile behavior of Ti-6Al-4V components fabricated with directed energy deposition additive manufacturing," *Acta Materialia*, vol. 87, pp. 309-320, (2015).
- [73] Y. M. Arısoy, L. E. Criales, T. Özel, B. Lane, S. Moylan, A. Donmez, "Influence of scan strategy and process parameters on microstructure and its optimization in additively manufactured nickel alloy 625 via laser powder bed fusion," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, p. 1393–1417, (2017).
- [74] C. Li, R. White, X. Y. Fang, M. Weaver, Y. B. Guo, "Microstructure evolution characteristics of Inconel 625 alloy from selective laser melting to heat treatment," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 705, p. 20–31, (2017).
- [75] C. M. Kuo, Y.T. Yang, H.Y. Bor, C. N. Wei, C. C. Tai, "Aging effects on the

- microstructure and creep behavior of Inconel 718 superalloy," *Materials Science and Engineering A*, Vols. 510-511, pp. 289-294, (2009).
- [76] D. C. Pradha, K. K. Sharma, and S. N. Tewari, "Mechanical property anisotropy in super alloy EI-929 directionally solidified by an exothermic technique," pp. 2871-2875, (1986).
- [77] 丸山 公一, "非定常クリープ概念とその実用耐熱材料への適用," *まてりあ*, vol. 33, no. 5, pp. 601-609, (1994).
- [78] W. Shifeng, L. Shuai, W. Qingsong, C. Yan, Z. Sheng, and S. Yusheng, "Effect of molten pool boundaries on the mechanical properties of selective laser melting parts," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 214, p. 2660-2667, (2014).
- [79] Y. L. Kuo, S. Horikawa, K. Kakehi, *Materials and Design*, vol. 116, p. 411-418, (2017).
- [80] T. Takahashi, T. Ishiguro, K. Orita, J. Taira, T. Shibata and S. Nakata, "Effects of Grain Boundary Precipitation on Creep Rupture Properties of Alloys 706 and 718 Turbine Disk Forgings," *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, pp. 557-565, (1994).
- [81] C.A.P. Horton, *Acta Metallurgica*, vol. 20, p. 477, (1972).
- [82] Y. Ishida, et al., *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 230, p. 1454, (1964).
- [83] C. Aoki, "Fe-Ni 基超耐熱合金及びその製造方法," JP2014224310A, (2014).
- [84] "Nickel Base Alloys, Ni-4100, IN718," *Aerospace Structural Metals Handbook*, pp. 1-3, (1995).
- [85] W. Chen and M. C. Chaturvedi, "Dependence of Creep Fracture of Inconel 718 on grain boundary precipitates," *Acta Materialia*, vol. 45, no. 7, pp. 2735-2746, (1997).
- [86] R. Muñoz-Moreno, V.D. Divya, S.L. Driver, O.M.D.M. Messé, T. Illston, S. Baker, M.A. Carpenter, H.J. Stone, "Effect of heat treatment on the microstructure, texture and elastic anisotropy of the nickel-based superalloy CM247LC processed by selective laser melting," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 674, no. 30, pp. 529-539, (2016).

## 謝辞

本研究を行うにあたり、研究室配属から 3 年間ご指導ご鞭撻を頂いた笥幸次教授に心から感謝申し上げます。また、ご多忙の中副査を引き受けてくださった北菌幸一教授、高橋智准教授に心より御礼申し上げます。また、苦楽を共にした同期の上垣内さん、孫くん、平塚くんをはじめ、研究室を共に過ごしてくれた後輩達に深く感謝しております。勉学に限らず、様々な事柄に関して、多くの刺激と示唆を得ることができました。この大学院時代の経験は、今後の私の人生において大きな宝となることと思います。そして最後に、今まで私の工学への志を支えてくれた両親に感謝の意を表して本論文の結びとさせていただきます。本当にありがとうございました。